



Attorney Docket # 502901-425PUS

Patent

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re U.S. Patent of

Jürgen GOETZ et al.

Patent No.: 7,452,628

Issued: November 18, 2008

For: Housing

10,554,413

Examiner: Siddiquee, M. S.

Group Art: 1795

Allowed: 7/16/2008

Conf. No.: 5174

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to: Mail Stop Issue Fee, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, on

March 3, 2009

(Date of Deposit)

Alfred W. Froeblich

Name of applicant, Assignor or Registered Representative

Signature

March 3, 2009

Date of Signature

Mail Stop Issue Fee
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

RECEIVED

MAR 11 2009

TC 1700

CITATION OF PRIOR ART UNDER 37 C.F.R. § 1.501

SIR:

This application has been allowed and the Issue Fee has been timely paid.

Please place this submission in the official file associated with the present application.

The submitted prior art documents were cited in a Japanese Office Action (copy enclosed) issued in the corresponding Japanese patent application.

No fees or charges are required in connection with this submission. However, if any fees or charges are required at this time, they may be charged to our PTO Deposit Account No. 03-2412.

Respectfully submitted,
COHEN PONTANI LIEBERMAN & PAVANE LLP

OK to Enter

[Signature]

GREGORY MILLS
QUALITY ASSURANCE SPECIALIST

Dated: March 3, 2009

By *[Signature]*
Alfred W. Froeblich
Reg. No. 38,887
551 Fifth Avenue, Suite 1210
New York, New York 10176
(212) 687-2770

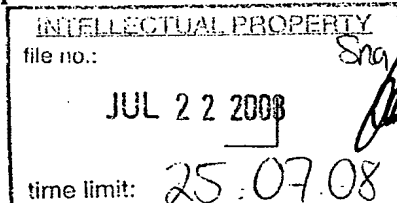
FFM
O I P E
MAR 09 2009
PATENT & TRADEMARK OFFICE
DIR L

SONDERHOFF & EINSEL

Continental Automotive GmbH
Patentabteilung
Postfach 22 16 39

80506 München

GERMANY



Shin-Marunouchi Center Bldg., 18th/19th Fl.
6-2, Marunouchi 1-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-0005, JAPAN

Mail:
P.O.Box 2200, Ginza Branch
Japan Post Service Co., Ltd
Tokyo 100-8697, JAPAN

TEL: 81 3 5220 6500
FAX G3: 81 3 5220 6556
FAX G4: 81 3 5220 6530
E-mail: patent@sonderhoff-einsel.co.jp

Tokyo, den 17. Juli 2008

Ihr Zeichen: 2003P03435WOJP 33PBESC

Unser Zeichen: 210 898M Bz/Co

PRÜFUNGSBESCHEID

**Japanische Patentanmeldung
Nr. 2006-505235**

RECEIVED

MAR 11 2009

TC 1700

Anmelder: Siemens Aktiengesellschaft

Sehr geehrte Damen und Herren,

in obiger Sache ist jetzt ein **Amtsbescheid** ergangen, der in der Übersetzung wie folgt lautet:
(vgl. Anlagen !)

Zur **Beantwortung** dieses Bescheides kann bis zum 25. 8. 2008 Widerspruch eingereicht werden. Diese Frist ist **um drei Monate verlängerbar**.

Bemerkungen:

Sofern eine Fristverlängerung möglich ist, werden wir dieselbe im Falle des Ausbleibens Ihrer Informationen ohne besonderen Auftrag beantragen. Bitte beachten Sie, daß Änderungen jeglicher Art an den Anmeldungsunterlagen ausschließlich innerhalb der für die Beantwortung von Amtsbescheiden gesetzten Fristen erfolgen können.

Wir fügen unsere Kostenrechnung die Bescheidsübermittlung betreffend bei und bitten um rechtzeitige Instruktionserteilung.

Anlagen:

- 1 Bescheidsübersetzung / Bemerkungen
- 5 Entgegenhaltungskopien
- 2 Übersetzungen der Entgegenhaltungen
- 3 Engl. Abstrakte
- 1 Kostenrechnung

Mit freundlichen Grüßen
SONDERHOFF & EINSEL

Jap. Pat.-Anmeldung Nr. 2006-505235

(210898M)

Anlage zu unserem Schreiben vom 17. Juli 2008

Prüfungsbescheid vom 19.05.2008, zugestellt am 28.05.2008

BESCHEIDSÜBERSETZUNG:

I. Die vorliegende Anmeldung entspricht in folgendem Punkt nicht Par. 36, Absatz 6, Ziffer 1 des Patentgesetzes:

Die Maßnahme gemäß den Ansprüchen 3 und 4, dass der Rasthaken (8) im wesentlichen parallel zur Anlagefläche verläuft, ist in der Beschreibung und den Zeichnungen weder beschrieben noch bezeichnet (Ist das nicht mit „im wesentlichen senkrecht“ verwechselt?)

II. Die vorliegende Anmeldung ist aufgrund folgender Vorveröffentlichungen leicht herleitbar und daher gemäß Par. 29, Absatz 2 des Patentgesetzes nicht schutzfähig:

- ✓ 1. Jap. Pat.-Offenlegungsschrift Nr. 9-178510
- 2. Jap. Gbm.-Anmeldung Nr. 59-190627 (= jap. Gbm.-Offenlegungsschrift Nr. 61-104591)
- 3. Jap. Gbm.-Auslegeschrift Nr. 43-20423
- 4. Jap. Pat.-Offenlegungsschrift Nr. 9-283105
- 5. Jap. Pat.-Offenlegungsschrift Nr. 9-92243

• Zu den Ansprüchen 1 bis 3:

Entgegenhaltungen 1 und 2

In der Entgegenhaltung 1 ist beschrieben: Gehäuse (Einbaugehäuse) eines Fahrtenschreibers eines Nutzfahrzeugs, mit einem Batteriehalter (Gehäuse 29) zum Anbringen an dem Gehäuse mit einer Batterieaufnahme sowie mit einem Befestigungsmittel (Ring 30) zur Befestigung

des Batteriehalters an dem Gehäuse, wobei das Gehäuse eine Ausnehmung aufweist, in die der Batteriehalter eingesetzt ist.

In der Entgegenhaltung 2 ist ein Aufbau zum Einbau eines Maschinengehäuse mit dem Zubehör beschrieben, bei dem die Blende eine Fläche aufweist, die mit der Außenseite des Maschinengehäuses in Kontakt steht, bei dem die Fläche im montierten Zustand an der Außenseite des Maschinengehäuses die Ausnehmung (Öffnung 2) umgebend anliegt, bei dem das Befestigungsmittel als federnder Rasthaken (federnder Schenkel 4) ausgebildet ist, der sich von der Fläche des Zubehörs ausgehend in das Innere des Maschinengehäuses erstreckt, und bei dem der Rasthaken (federnder Schenkel 4) einen Widerhaken (Klinke 3) aufweist, der im montierten Zustand der Blende am Ende der Öffnung 2 anliegt (entspricht dem Anspruch 2). In Fig. 3 der Entgegenhaltung 2 ist dargestellt, dass die Fläche des Zubehörs, die mit der Außenseite des Maschinengehäuses in Kontakt steht, im Wesentlichen senkrecht zum federnden Schenkel 4 ausgebildet ist, und dass der Abstand zwischen den zwei federnden Schenkeln 4 größer ist als die Breite der Öffnung 2. Des Weiteren ist selbstverständlich, dass die federnden Schenkel durch die Öffnung durchführbar sind, wenn sie nach innen elastisch verformt werden (entspricht dem Anspruch 3).

Es liegt einem Fachmann auf dem betreffenden Gebiet nahe, die Entgegenhaltung 2 auf die Maßnahme zur Befestigung des Gehäuses 29 am Einbaugehäuse gemäß Entgegenhaltung 1 anzuwenden. Ferner ist es hierdurch selbstverständlich, dass der Rasthaken 4 im mit dem Einbaugehäuse montierten Zustand des Gehäuse 29 nur vom Gehäuseinneren aus zugänglich ist.

• Zum Anspruch 4:

Entgegenhaltungen 1 bis 3

In den Figuren 6 und 7 der Entgegenhaltung 3 sind ein Schnapphaken und das Verfahren zur Befestigung dargestellt, welche dem Schnapphaken und dem Verfahren zur Befestigung des Schnapphakens (17) am Gehäuse (1) gemäß Anspruch 4 entsprechen.

• Zu den Ansprüchen 5 und 6:

Entgegenhaltungen 1 bis 4

In der Entgegenhaltung 6 ist ein aus einem Kunststoff bestehender Batteriehalter beschrieben, der mittels einer Kunststoffumspritzung ausgebildet ist.

Das aus Metall bestehende Gehäuse eines elektronischen Gerätes ist bekannt, so dass es nicht erforderlich ist, ein besonderes Beispiel dazu anzuführen.

(Unsere Bemerkung: Vermutlich ist Entgegenhaltung 4 gemeint.)

• Zu den Ansprüchen 7 bis 16:

Entgegenhaltungen 1 bis 4

Die in den Ansprüchen 7 bis 16 spezifizierten Merkmale sind in der Entgegenhaltung 1 beschrieben.

• Zu den Ansprüchen 17 bis 19:

Entgegenhaltungen 1 bis 5

In der Entgegenhaltung 5 ist beschrieben, dass der Verschluss (Batteriedeckel 12) mittels eines Scharnierfilms (Scharnieraufbau 23) befestigt ist (entspricht dem Anspruch 18), und dass der Verschluss (Batteriedeckel 12) mittels eines federnd gelagerten Widerhakens (Rastklinke 28) in der geschlossenen Stellung

befestigbar ist (entspricht dem Anspruch 19).

Wenn man die Entgegenhaltungen 1 und 7 kombiniert, geht klar hervor, dass der Batteriedeckel mit dem Batteriehalter verbunden ist.

(Unsere Bemerkung: Vermutlich ist die Kombination der Entgegenhaltungen 1 - 7 gemeint.)

• Zu den Ansprüchen 20 und 21:

Entgegenhaltungen 1 bis 5

Die in den Ansprüchen 20 und 21 spezifizierten Merkmale sind in der Entgegenhaltung 1 beschrieben.

III. Die vorliegende Anmeldung entspricht in folgenden Punkten nicht Par. 36, Absatz 6, Ziffer 3 des Patentgesetzes:

Der Inhalt der Angaben gemäß Anspruch 1, „wobei das Befestigungsmittel (5) im mit dem Gehäuse (1) montierten Zustand des Batteriehalters (2) ausschließlich vom Gehäuseinneren aus zugänglich ist“ und „wobei das Befestigungsmittel (5) im mit dem Gehäuse (1) montierten Zustand des Batteriehalters (2) ausschließlich vom Gehäuseinneren aus zugänglich ist“, überlappen sich und die Angaben sind redundanter als erforderlich. Die Angabe des Anspruchs 1 ist deshalb keine klare und kurze Darstellung.

In den Zeichnungen sind die entsprechenden Bezugsziffern zu dem Rasthaken (8), dem ersten Schenkel (19), dem zweiten Schenkel (20), der Ausnehmung usw. nicht zu finden. Wenn Sie die vorliegende Anmeldung verbessern wollen, bringen Sie bitte diese Bezugsziffern in die Zeichnungen ein oder streichen Sie bitte die

Bezugsziffern aus dem Anspruchssatz, um die Ausbildung der vorliegenden Anmeldung klarzustellen.

Hinweise des Prüfers zu Verbesserungen od. dgl.:

Ergänzungen der Beschreibung sind ausschließlich darauf zu beschränken, Merkmale, die in der ursprünglichen Beschreibung und der Zeichnung beschrieben und bezeichnet oder aus der ursprünglichen Beschreibung und der Zeichnung direkt und eindeutig ableitbar sind, in den Anspruch aufzunehmen. Solche Ergänzungen müssen in einem Widerspruch begründet werden, wobei die ursprüngliche Beschreibungsstelle klargestellt werden muss.

Die obigen Hinweise für eine eventuelle Verbesserung sind nur als Anregungen aufzufassen. Es muss von der Anmelderin entschieden werden, wie die Beschreibung, die Patentansprüche und die Figuren gemäß der Erfindung verbessert werden sollen.

WEIGHT DETECTING DEVICE

Veröffentlichungsnummer JP59190627
Veröffentlichungsdatum: 1984-10-29
Erfinder: KONISHI SATOSHI; NAITOU KAZUFUMI;
UTSUNOMIYA MICHITO
Anmelder: ISHIDA SCALE MFG CO LTD
Klassifikation:
- Internationale: G01G23/37; G01G3/142; G01G23/10; G01G23/18;
G01G3/00; G01G23/00; (IPC1-7): G01G3/142;
G01G23/37
- Europäische: G01G23/10
Anmeldenummer: JP19830066212 19830414
Prioritätsnummer(n): JP19830066212 19830414

Datenfehler hier melden

Zusammenfassung von JP59190627

PURPOSE:To perform highly accurate measurement at a high speed, by adding an output signal, whose phase is negative with respect to an output signal of a load cell, is added to the output signal of the load cell from a dummy cell, thereby removing vibrating components from the output signal of the load cell. **CONSTITUTION:**One side of a load cell 4 is fixed to a supporting post 3, which is provided uprightly on a base table, and a measuring hopper 1d is attached to the other side. When a material to be measured is inputted into the measuring hopper 1d, the load cell 4 outputs an analog voltage proportional to the weight of the material. A dummy cell 5, which is provided at the opposite side of the load cell, has the same structure of the load cell 4, and also produces the same sensed output. One side of the dummy cell is fixed to the supporting post 3. A weight having the same weight as that of the measuring hopper 1d is attached to the other side as a tare weight. The output signal from the load cell 4 is inputted to a positive input terminal of an adder 6. The output signal from the dummy cell 5 is inputted to a negative input terminal. Then addition is performed.

Daten sind von der **esp@cenet** Datenbank verfügbar - Worldwide

MANUFACTURE OF ORGANOPOLYSILOXANE**Veröffentlichungsnummer** JP4320423**Veröffentlichungsdatum:** 1992-11-11**Erfinder:** JIYANNMARUKU GIRUSON; JIYAN DO RA
KUROWA ABIMANA**Anmelder:** DOW CORNING SA**Klassifikation:****- Internationale:** **C08G77/08; C08L83/04; C08G77/00; C08L83/00;**
(IPC1-7): C08G77/08**- Europäische:** C08G77/08; C08L83/04**Anmeldenummer:** JP19920033430 19920220**Prioritätsnummer(n):** GB19910003666 19910221**Auch veröffentlicht als**US5210131 (A1)
NL9200226 (A)
GB2252975 (A)
FR2673186 (A1)
ES2038559 (A1)

Mehr >>

Datenfehler hier melden

Keine Zusammenfassung verfügbar für JP4320423

Zusammenfassung der korrespondierenden Patentschrift **GB2252975**

A method of making organopolysiloxanes comprises contacting organosilicon compounds having at least one unit $R<O>aSiO_4-a'$ DIVIDED 2 wherein $R<O>$ is hydrogen, hydroxyl, a C1-18 hydrocarbon, substitute hydrocarbon or hydrocarbonoxy group and a has a value of from 0 to 4 with a phosphonitrile halide AB, wherein A is a phosphonitrile halide cation $[X(PX_2=N)nPX_3]<+>$, wherein X is halide and n is from 1 to 8 and B is an anion derived from a Lewis acid not containing a P atom, e.g. $[MX(v-t+1)R<2>t]<->$. The method is particularly useful for condensation of silanol end-blocked siloxanes.

 Daten sind von der **esp@cenet** Datenbank verfügbar - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-320423

(43) 公開日 平成4年(1992)11月11日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 77/08	NUD	8319-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数11(全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平4-33430	(71) 出願人	592015259 ダウ・コーニング・ソシエテ・アノニム DOW CORNING SOCIETE ANONYME ベルギー国、6198 セネフェ、バルク・ア ンダストリエル (番地なし)
(22) 出願日	平成4年(1992)2月20日	(72) 発明者	ジャン・マルク・ギルソン ベルギー国、5140 ソンブルフ、リユー・ アノトー 61
(31) 優先権主張番号	9 1 0 3 6 6 6 5	(72) 発明者	ジャン・ド・ラ・クロワ・アビマナ ベルギー国、7060 ソワニイ、リユー・マ ルテイル・ド・ソルト 14
(32) 優先日	1991年2月21日	(74) 代理人	弁理士 曾我 道照 (外6名)
(33) 優先権主張国	イギリス (GB)		

(54) 【発明の名称】 オルガノポリシロキサン類の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 少なくとも1単位的一般式 $R^{\circ} \cdot SiO_{(4-a)/2}$ (式中、 R° は水素原子、ヒドロキシル基、炭素原子1~18個の炭化水素基、炭素原子18個の置換炭化水素基または炭素原子18個までをもつハイドロカーボンオキシ基を示し、 a は0~4の値である) を有する1種または2種以上のオルガノシリコーン化合物と、一般式 AB (式中、 A は一般式 $[X(PX_2=N)_nPX_3]^+$ (式中、 X はハロゲン原子を示し、 n は1~8の値である) のホスホニトリルハライドカチオンであり、 B はP原子を含まないルイス酸から誘導されたアニオンである) により特徴付けられるホスホニトリルハライド触媒とを接触させるオルガノポリシロキサン類の製造方法。

【効果】 シラノール末端停止シロキサン類の縮合に特に有用であり、比較的低粘度物質の重合による高粘度のオルガノポリシロキサン類の製造が出来る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1単位的一般式 $R^{\circ} \cdot SiO_4^{(4-1)/2}$ (式中、 R° は水素原子、ヒドロキシル基、炭素原子1~18個の炭化水素基、炭素原子18個の置換炭化水素基または炭素原子18個までをもつハイドロカーボンオキシ基を示し、 a は0~4の値である)を有する1種または2種以上のオルガノシリコン化合物と、一般式 AB (式中、 A は一般式 $[X(PX_2=N)_nPX_3]^+$ (式中、 X はハロゲン原子を示し、 n は1~8の値である)のホスホニトリルハライドカチオンであり、 B は P 原子を含まないルイス酸から誘導されたアニオンである)により特徴付けられるホスホニトリルハライド触媒とを接触させることを特徴とするオルガノポリシロキサン類の製造方法。

【請求項2】 ホスホニトリルハライド触媒が一般式 $[X(PX_2=N)_nPX_3]^+ [MX_{(v-t-1)}R^t]^-$ (式中、 X はハロゲン原子を示し、 M はボーリングスケールにおいて1.0~2.0の電子陰性度をもつ元素であり、 R^t は炭素原子12個までのアルキルであり、 n は1~8の整数であり、 v は M の原子価または酸化状態であり、 $0 \leq t < v$ である)をもつ請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 ホスホニトリルハライド触媒の個々の X が塩素原子であり、 t の値がゼロである請求項1または2記載の製造方法。

【請求項4】 ホスホニトリルハライド触媒の n の値が2~4である請求項1ないし3のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項5】 ホスホニトリルハライド触媒の M がボーリングスケールによる電子陰性度1.2~1.9をもつものから選択される請求項1ないし4のいずれか1項記載の製造方法。

【請求項6】 ホスホニトリルハライド触媒がオルガノシリコン化合物の重量を基準として1~500ppmの割合で使用される請求項1ないし5のいずれか1項記載の製造方法。

【請求項7】 所望のオルガノシロキサン類を製造した後、ホスホニトリルハライド触媒をアルカリ性物質で中和する請求項1ないし6のいずれか1項記載の製造方法。

【請求項8】 一般式 $HO-[R^1SiO]_q-H$ (式中、 R^1 はヒドロキシル基を除く R° と同じものを示し、 q は後述の p よりも小さい整数である)のオルガノシリコン化合物の1種または2種以上と、一般式 $AB(2)$ (式中、 A は一般式 $[X(PX_2=N)_nPX_3]^+$ (3) (式中、 X はハロゲン原子を示し、 n は1~8の値である)のホスホニトリルハライドカチオンであり、 B は P 原子を含まないルイス酸から誘導されたアニオンである)により特徴付けられるホスホニトリルハライド触媒とを接触させることからなる一般式 $R^{\circ} [R^1SiO]_pSiR^1_pR^{\circ}$ (式中、 R° は水素原子、ヒドロキシル基、炭素原子1~18個の炭化水素

基、炭素原子18個の置換炭化水素基または炭素原子18個までをもつ炭化水素オキシ基を示し、 R^1 は上述と同意義であり、 p は整数である)をもつオルガノポリシロキサン類の製造方法。

【請求項9】 オルガノシロキサン類は、 R° が R^1 基を示しものであり、オルガノシロキサン類用の末端停止剤として作用する薬剤の添加を含むものである請求項8記載の製造方法。

【請求項10】 オルガノシリコン化合物と共にオルガノポリシロキサン用のシリカ充填剤が存在する請求項8または9記載の方法。

【請求項11】 一般式 $R^1[R^1SiO]_sSiR^1_p$ のオルガノシリコン化合物及び/または一般式 $[R^1SiO]_q$ のオルガノシリコン化合物 (式中、 R^1 はヒドロキシル基を除く上述の R° と同じ基を示し、 s は3~約10の値をもつ整数を示し、 q は後述の p よりも実質上小さい整数を示す)の1種または2種以上と、一般式 AB (式中、 A は一般式 $[X(PX_2=N)_nPX_3]^+$ (3) (式中、 X はハロゲン原子を示し、 n は1~8の値である)のホスホニトリルハライドカチオンであり、 B は P 原子を含まないルイス酸から誘導されたアニオンである)により特徴付けられるホスホニトリルハライド触媒とを接触させることからなる一般式 $R^1[R^1SiO]_pSiR^1_pR^1$ (式中、 R^1 は上述と同意義であり、 p は整数である)をもつオルガノポリシロキサンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、オルガノポリシロキサン類の製造方法に関し、更に詳細には特定の触媒の存在下での比較的低粘度物質の重合による高粘度のオルガノポリシロキサン類の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術・課題】 比較的低分子量のオルガノシロキサン類の重合または共重合によるオルガノポリシロキサン類の製造は従来から知られており、工業的なシロキサン類の製造において良く知られた工程である。また、オルガノポリシロキサン類は低粘度オルガノシロキサン、特に、環状ポリシロキサン類、低粘度シロキサノール類またはそれらの混合物を酸性または塩基性触媒の存在下で接触させることにより調製されていた。例えば、オルガノポリシロキサン類は、末端珪素原子に例えば珪素と結合したヒドロキシル基、珪素と結合したハイドロカーボンオキシ基またはこれらの1つずつのまたはそれ以上の混合物類のような反応性基を有するオルガノシロキサン類の縮合により調製することができる。また、オルガノポリシロキサン類は線状及び/または環状オルガノシロキサン類の転位により製造することもできる。個々の重合操作に対する触媒が開発され、その幾つかは他のものより有効である。これらの触媒は、硫酸、塩酸、ルイス酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化テト

3

ラメチルアンモニウム、テトラブチルホスホニウムシラノレート及びアミン類を包含する。

【0003】ホスホニトリルハライド系触媒が種々の特許出願に開示されている。英国特許第765,744号明細書には、珪素原子1個当たり珪素へ結合する有機基1.9~2.1個の平均置換度をもつ液体オルガノシロキサン類の重合用の好適なホスホニトリルハライドは一般式 $(PNC1_n)_3$ (式中、 n は少なくとも3、最適には3~6の整数である)により示されるホスホニトリルクロライド重合体であることが開示されている。この方法はシリコーンゴムの製造に使用される重合されたオルガノシロキサン類の製造に特に有用であることが記載されている。

【0004】英国特許第910,513号明細書には、ホスホニトリルハライド類と、1~10000mm²/秒の粘度をもつトリオルガノシリル末端停止ジオルガノポリシロキサン及びヒドロキシル末端停止ジオルガノポリシロキサンとの液状混合物を調製し、次に、粘度が安定するまで該混合物を室温で空気流と接触させ、その後、該混合物を粘度が安定するまで100~200℃の温度で空気流と接触させることからなる安定な高粘度オルガノポリシロキサン油類を製造するための操作におけるホスホニトリルハライド類の使用を開示している。

【0005】米国特許第3,549,680号明細書では、転位反応例えば1分子当たり珪素と結合した少なくとも1個のハロゲン原子を含むオルガノハロゲノシリコーン化合物及び100,000mm²/秒以下の粘度をもつハロゲン置換基を含まないオルガノシロキサン類をホスホニトリルハライドと混合することからなるオルガノハロゲノシリコーン化合物を製造する際に、ホスホニトリルハライド触媒を使用している。

【0006】欧州特許第319,978号明細書には、環状ジオルガノポリシロキサン及び/またはジオルガノクロロシランの加水分解生成物をジオルガノクロロシランと反応させ、次に、水または水溶液で処理し、低沸点置換物及び水相を分離することからなる個々の末端単位に珪素と結合したヒドロキシル基を含むジオルガノポリシロキサン類を製造するための操作にクロロホスホニトリル触媒を使用することを記載している。

【0007】オルガノポリシロキサン類を製造するために改良された触媒の研究が継続している。

【0008】我々は今般特定のルイス酸を主体とする区分を含むホスホニトリルハライド触媒を使用すると、オルガノポリシロキサンを製造するための改善された操作が得られることを見出した。

【0009】

【課題を解決するための手段】従って、本発明は、少なくとも1単位の一般式 $R^{\circ}SiO_{(4-a)/2}$ (1) (式中、 R° は水素原子、ヒドロキシル基、炭素原子1~18個の炭

4

原子18個までをもつ炭化水素オキシ基を示し、 a は0~4の値である)を有する1種または2種以上のオルガノシリコーン化合物と、一般式 $AB(2)$ (式中、 A は一般式 $[X(PX_n)_n]^{+}$ (3) (式中、 X はハロゲン原子を示し、 n は1~8の値である)のホスホニトリルハライドカチオンであり、 B はP原子を含まないルイス酸から誘導されたアニオンである)により特徴付けられるホスホニトリルハライド触媒とを接触させることを特徴とするオルガノシロキサン類の製造方法を提供することにある。

【0010】

【作用】本発明方法に有用であるオルガノシリコーン化合物はシラン類と重合シロキサン類よりなる。線状、枝分かれまたは環状シロキサン類またはその混合物であるシロキサン類を使用することが好適である。本発明方法に使用されるオルガノシリコーン化合物において、 R° 置換基は水素、ヒドロキシル基、アルキル基例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基、ヘキシル基、ドデシル基またはオクタデシル基、アルケニル基例えばビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基またはデセニル基、アルキニル基例えばプロパギル基、アリル基例えばフェニル基、アラキル基例えばベンジル基、アルカリル基例えばトリル基またはキシリル基、アルコキシ基例えばメトキシ基、エトキシ基またはブトキシ基、アリルオキシ基例えばフェノキシ基、置換された基例えばトリフルオロプロピル基、クロロプロピル基またはクロロフェニル基である。シロキサン類を使用する場合、全 R° 基の少なくとも80%がアルキル基またはアリール基であることが好ましく、より好ましくはメチル基である。最適には、実質上全ての R° 基がアルキル基またはアリール基、特にメチル基である。他の炭化水素基またはヒドロカーボンオキシ基である R° 基をもつことにより、オルガノポリシロキサン類はシロキサン鎖に沿った枝分かれ部位または末端部位に上述のような他の基をもつものとして製造することができることは当業者にとって明白であろう。これは例えばビニル、アルコキシまたはフルオロ官能オルガノポリシロキサン類を製造する際に有用であろう。 R° 基はシラン類及び線状シロキサン類の末端単位中のヒドロキシル基のみを示すことが好ましい。

【0011】シロキサン類を使用する場合、末端停止単位を除く上記一般式(1)で示される単位の主要量、より好ましくは実質上全ての単位の a の値が2であるものが好ましい。このようにして線状または僅かに枝分かれしたオルガノポリシロキサン類を製造することができる。適当なオルガノシリコーン化合物の例はシラン類例えばトリメチルメトキシシラン、メチルトリメトキシシランのようなアルコキシ官能シラン類及びトリメチルシラノールのようなシラノール類を包含する。また、該オルガノシリコーン化合物はシロキサン類例えばトリメチルシロ

5

キサン末端停止ポリジメチルシロキサン、ジメチルシラノール末端停止ポリジメチルシロキサン、トリメチルシロキサン末端停止ジメチルメチルフェニルシロキサン、環状シロキサン類例えばオクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンを包含する。シラン類を使用する場合、珪素と結合した置換基の少なくとも1個が、シラン類を縮合反応による重合に適したものとすることができ、ヒドロキシル基がまたはハイドロカーボンオキシ基であることが好ましい。

【0012】本発明方法において触媒として有用であるホスホニトリルハライド化合物は既知の物質であるが、触媒としてのそれらの用途は提唱されていなかった。

【0013】金属ハライド変成ホスホニトリルクロライド重合組成物は例えば米国特許第3,449,091号明細書に記載されている。該明細書には、一般式 $[Cl(PCl_2=N)_sPCl_3]^+[EX_{(v+1)}]^-$ (式中、Eは1.2~2の電子陰性度をもつ元素であり、かつ最高2.5程度のハライド中のハロゲン区分の電子陰性度とは異なり、Xはハロゲンであり、vは元素Eの原子価であり、nは1~10である)をもつ物質を開示している。例示されている元素EはZn, Al, B, Ti, Sn, Sb, Th及びFeを包含する。

【0014】本発明方法に使用するための適当なホスホニトリル化合物はカチオン性ホスホニトリル部(A)と、ルイス酸から誘導されたアニオン性部(B)を有する。ホスホニトリル部(A)はホスホニトリルハライドの線状オリゴマーまたはポリマーである。該ホスホニトリルハライドは一般式 $[X(PX_2=N)_sPX_3]^+$ (3) (式中、Xはハロゲン原子を示し、nは1~8の値をもつ整数である)を有する。ハロゲン原子Xは塩素原子であることが好ましい。nが8を超える値をもつカチオン性ホスホニトリルハライドは触媒として余り適当ではない。nが2~4の値であるホスホニトリルハライド部が最適である。nの値が1にすぎないホスホニトリルハライド触媒は非常に反応性であるが、この触媒は試薬類及び最も一般的な溶媒類に不溶性となる傾向にある。適当な工業的に許容できる溶媒を選択しない限りは、n=1の触媒種を回避することが好ましい。種々のn値を有するホスホニトリルハライドポリマーを分離することが時として困難であり、そのため混合物を使用することができ、nの値が2であるホスホニトリルハライドポリマーは最も活性な触媒を提供するために、この量は可能な限り多いことが特に好ましい。nが2である値をもつホスホニトリルハライドだけからなる触媒が特に好ましい。

【0015】触媒のアニオン性部はルイス酸から誘導させ、好適には一般式 $[MX_{(v+1)}R^2]^-$ (4) (式中、Mはボーリングスケールにおいて1.0~2.0の電子陰性度を有する元素であり、R²は炭素原子12個までのアルキル基であり、vは元素Mの原子価または酸化状態であり、0 ≤ t < vである)を有する。tの値がゼロである

6

ものが好ましいが、アルキル基を包含することができる。ルイス酸系アニオンは、カチオン性ホスホニトリルハライド部と同じハロゲン原子Xを含むことが好適であり、すなわち塩素が最適である。ルイス酸部の元素Mはボーリングスケールにおいて1~2、好ましくは1.2~1.9、最適には1.5~1.9の電子陰性度をもつ電気陽性元素である。適当な元素は周期律表のIb族、IIa族、IIb族、IIIa族、IVa族、IVb族、Va族、Vb族、VIb族、VIIb族及びVIII族に見出される。これらはAl, B, Be, Mg, Sb及びSiを包含する。

【0016】触媒のA部のリン原子とM元素の間の電子陰性度の差が大きい程、改善された接触活性が得られるので、この差は好適範囲内で可能な限り大きいことが好ましい。触媒のルイス酸系アニオン部の存在はオルガノシロキサン類の重合反応において触媒の接触活性を向上する。また、ルイス酸系アニオン部はそれ自身触媒をより安定化する傾向にあり、従って、比較的高温においてさえも他のホスホニトリル化合物との環化や重合を防止する。

【0017】適当な化合物は、ルイス酸から誘導された部分がアンチモン、特にSbCl₃またはSbCl₅を主体とするものである。このような適当な触媒の例は式 $[Cl_3P=N-(PCl_2=N)_s-PCl_3]^+[SbCl_6]^-$ (式中、sは1~4の値をもつ)を有する。他の適当な化合物は、ルイス酸から誘導された部分がAl系、特にAlCl₃系のものである。

【0018】本発明方法に有用であるホスホニトリルハライド触媒は不活性溶媒として芳香族炭化水素、塩素化脂肪族炭化水素または塩素化芳香族炭化水素例えばトルエン、m-テトラクロロエタンまたは1,2,4-トリクロロベンゼンの存在下五ハロゲン化リン例えば五塩化リン、ハロゲン化アンモニウム例えば塩化アンモニウムと所定のルイス酸を反応させることにより製造できる。この反応は好適には100~220℃の温度で行い、次いで固体類及び揮発性成分から反応生成物を分離することによって液体反応生成物を単離することが適当である。100℃未満の温度では反応は生じないか、または経済的に実施できないほど遅い。薬剤の単なる混合物では満足できる重合速度を生じない。220℃を超える温度は溶媒を反応系に維持するために加圧すれば使用可能である；しかし、220℃を超える温度は高温では生成物が黒くなる傾向にあるために推奨されない。好適な温度範囲は反応に使用される不活性溶媒の還流温度例えば120~160℃である。

【0019】反応薬剤は2~10時間の期間にわたって接触させることができる。6時間以上の期間にわたり反応を継続させることが好適である。生成したホスホニトリルハライドのかなりの量が2単位以上のオリゴマーとなるまで薬剤を反応させることが好ましい。これは、ホスホニトリルハライド二量体が溶媒に溶解しないために

容易に観察できる。残存する反応生成物が二量体を含む場合、これらの二量体を分離し、溶媒中で好ましくは微量のハロゲン化アンモニウムが存在下で還流してより高次のオリゴマーへ転移することが好ましい。線状三量体及び四量体を高レベルで得られる反応条件を採用することが好ましい。環状ホスホントリルハライドに対する線状ホスホントリルハライドの収率はハロゲン化リンを化学量論量以上使用することにより増加させることができ、これは好適な方法である。五ハロゲン化リン1モル当たり0.1~1モル、好適には0.3~0.6モルの選択されたルイス酸を供給する。

【0020】本発明方法に使用できる不活性物質である代表的な塩素化脂肪族または芳香族炭化水素は、sym-テトラクロロエタン、モノクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン及び1,2,4-トリクロロベンゼンを包含する。溶媒として使用される塩素化炭化水素の量は臨界的ではないように思われ、固体反応剤すなわち五ハロゲン化リン及びハロゲン化アンモニウムの少なくとも一部分を溶解するために充分な量が使用される。勿論、固体反応剤の相当の部分が溶解している場合に、反応速度はかなり改善される。反応生成物を溶媒から逐次除去する必要があるために多量の溶媒の使用は推奨されない。

【0021】所望の変成されたホスホントリルハライドポリマー化合物の回収方法は臨界的ではない。反応混合物中に固体が存在する場合には、慣用的方法例えば熱濾過、デカンテーション、遠心分離等により該固体を除去することができる。また、揮発性物質例えば溶媒は慣用的方法例えば蒸留により除去できる。触媒を回収するための好適な方法は、反応溶媒の除去及び最も好適な化合物だけが溶解する溶媒例えばジクロロメタンの添加を包含する。次に、他の化合物は濾別することができる。触媒は溶媒中、好ましくは窒素シール下に好都合に貯蔵することができる。溶媒中の触媒の濃度は1~50重量%の範囲内であることができる。好ましくは5~20重量%であり、これは重合操作において触媒の使用を容易にするためである。

【0022】本発明方法において、触媒はオルガノシリコン化合物類の合計重量を基準として1~500ppmの濃度で使用する事ができる。5~150ppmの濃度で使用する事が好ましく、5~50ppmの濃度で使用する事が最適である。本発明方法において使用する触媒の量は、オルガノシリコン化合物類と触媒が接触する温度が上昇すると減少させることができる。本発明方法は室温で好都合に行うことができる。しかし、温度範囲は20~150℃が好ましく、最適には50~120℃である。

【0023】本発明方法では触媒を中和することが好ましく、これによって製造されるオルガノポリシロキサン類を安定化することができる。中和されていない痕跡量の触媒はオルガノポリシロキサン類を更に縮合すること

があり、これによって物質の粘度は上昇する。それとは別に、中和されていない痕跡量の触媒の存在は、オルガノポリシロキサン類を再平衡化することがあり、これによって物質の粘度は低下する。中和は本発明方法の任意の工程で行うことができ、例えばオルガノポリシロキサン類が所望の粘度になったときに行うことができる。触媒用の中和剤はアルカリ性物質、好ましくは弱アルカリ性物質例えば第一アミン、第二アミン、第三アミン、環状ジアミン類、アミド類及びイミド類である。適当な中和剤の例はジエチルアミン、プロピルアミン、アンモニア、ヘキサメチルジシラザン、トリブチルアミン、メチルモルホリン、ピペラジン、トリスオクチルアミン、スクシナムド、スクシンイミドである。

【0024】本発明方法は純粋な線状物質であるオルガノポリシロキサン類を形成し、また、枝分かれオルガノポリシロキサン類を形成する。更に、本発明方法は非反応性オルガノポリシロキサン類例えば線状トリアルキルシロキサン末端停止ポリジアルキルシロキサン類を形成し、また、反応性オルガノポリシロキサン類例えば末端に珪素と結合したヒドロキシル基をもつものを形成する。本発明方法により製造されたオルガノポリシロキサン類は一般式 $R^1_2SiO_{p/2}$ 、 $SiR^1_2R^o$ (5) (式中、 R^o は上述と同意義であり、 R^1 はヒドロキシル基を除いて R^o と同様の基を表し、 p は整数である) をもつことが好適である。ポリマー中に所定量の枝分かれを生ずる式 $R^1SiO_{3/2}$ (6) の単位及び式 $SiO_{4/2}$ (7) の単位をオルガノポリシロキサン類へ含ませることが可能である。

【0025】本発明方法において、種々のタイプのオルガノシリコン化合物類を使用することができる。痕跡量の水を除去するために使用するオルガノシリコン化合物類を乾燥することが好ましい。乾燥が良好なほど良く重合反応が進行する。例えば、本発明方法は縮合反応により上述のようなオルガノポリシロキサン類の製造方法であることができる。これは一般式 $HO-[R^1_2SiO]_q-H$ (8) [式中、 R^1 は上述と同意義であり、 q は式(5)の p よりも実質上小さい整数を示す]のオルガノシリコン化合物類を上述の一般式ABのホスホントリルハライド触媒の存在下で反応させることを包含する。式(8)のオルガノシリコン化合物類は業界において既知であり、詳細に文献に記載されている商業的に入手可能な物質である。 q の値は2のように小さくて良いが、オルガノシロキサンに少なくとも50mm²/秒の粘度を与えるに充分な値であることが好ましい。オルガノシロキサンが反応を行う温度で液体である限りは、 q の値に上限はない。しかし、本発明方法において、反応混合物の攪拌を効果的に行うために十分に低い値に q を維持することが好適である。上述のようなオルガノシリコン化合物(8)の好適な粘度範囲は20~500mm²/秒、最適には50~200mm²/秒である。

【0026】本発明方法において、全ての R^o 基が R^1

基であることができる式(5)のオルガノポリシロキサン類を得るためにオルガノポリシロキサン類の末端停止剤として作用する薬剤を包含することができる。該末端停止剤はシラン類または1個の末端加水分解性基例えば珪素と結合したヒドロキシル基またはアルコキシ基を有する短鎖ポリシロキサン類または利用できる珪素と結合した加水分解性基例えばトリメチルシリル末端停止ジシロキサン及びトリメチルシリル末端停止ジシラザンを造るために分子を分解させる原子により結合された2個の珪素原子を有する化合物である。適当な末端停止剤は R^1_3SiOH , HOR^1_2SiO , SiR^1_3 (式中、 a は2~10の値をもつ)、 $(R^1_3Si)_2O$ 及び $(R^1_3Si)_2NH$ を包含する。

【0027】また、上述のような重合反応を行い、それによって例えば $Si-CH=CH_2$ のような脂肪族性不飽和珪素結合基を導入することもできる。次に、反応生成物を適当な触媒の存在下で珪素と結合した水素原子を有する化合物と更に反応させることもできる。このようなヒドロシリル化反応に適当な触媒は業界で良く知られており、例えばPt化合物及び錯化合物を包含する。

【0028】別法として、オルガノポリシロキサン類は平衡反応により本発明方法に従って造ることができる。この場合において、上述のようなオルガノポリシロキサン化合物類の製造方法は一般式 $R^1[R^2_2SiO]_qSiR^1_3$ (9)のオルガノシリコン化合物類及び/または一般式 $[R^2_2SiO]_q$ (10) [式中、 R^1 は上述と同意義であり、 s は3~約10の値をもつ整数を表し、 q は一般式(5)の p よりも実質上小さい整数を示す]のオルガノシリコン化合物を上述のような一般式ABのホスホニトリルハライド触媒と接触させることを包含する。一般式(9)及び(10)のオルガノシリコン化合物類もまた良く知られており、商業的に入手可能な物質であり、多数の刊行物に詳細に記載されている。

【0029】薬剤中に充填剤を組み込むことにより、オルガノポリシロキサン類及び充填剤類よりなる組成物を造ることができる。オルガノポリシロキサン類を含有する組成物に適当な充填剤は良く知られており、シリカ、石英、炭酸カルシウム及び二酸化チタンを包含する。充填剤含有オルガノポリシロキサン組成物類は例えばそれをゴム化合物類の製造に使用するために非常に有用な特性を有する。オルガノポリシロキサン類と併用される好適な充填剤は疎水性表面を提供するために予備処理されていてもよいシリカ充填剤である。充填剤を必要とする場合に、未処理シリカ充填剤は本発明方法において助触媒として関与するものと思料されるために未処理シリカ充填剤を組み込むことが特に有用である。

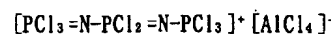
【0030】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に説明する。「部」及び「%」は特記しない限り重量によるものである。

【0031】触媒の調製

触媒A

2部の NH_4Cl 、5部の PCl_5 及び1部の $AlCl_3$ を混合し、1,1,2,2-テトラクロロエタンを溶媒として3時間にわたり180℃で窒素シール下で攪拌した。白色の固体が得られ、ジクロロメタンには可溶性であったが、ジエチルエーテルには不溶性であった。反応生成物は下記の平均式を有している：



【0032】触媒B

0.12モルの PCl_5 、0.08モルの NH_4Cl 及び0.04モルの $SbCl_5$ をsym-テトラクロロエタン60ml中147℃の還流温度で3.5時間にわたり反応させた。反応後、溶液を濾過して不溶性化合物類を除去し、次いで減圧下で溶媒を除去した。明黄色液体が得られ、これは冷却するとゆっくり結晶化した。得られた触媒をMNR (核磁気共鳴) 分光分析法により分析した。このものは $[PCl_3=N-PCl_2=N-PCl_3]^+ [SbCl_6]^-$ 及び $[PCl_3=N-(PCl_2=N)-PCl_3]^+ [SbCl_6]^-$ の50/50混合物であり、 $[PCl_6]^-$ は観察されなかった。

【0033】触媒C

$SbCl_5$ の代わりに $SbCl_3$ を使用した以外は触媒Bの調製方法を反復した。得られた触媒は、 $[PCl_3=N-PCl_2=N-PCl_3]^+ [SbCl_4]^-$ 及び $[PCl_3=N-(PCl_2=N)_2-PCl_3]^+ [SbCl_4]^-$ の50/50混合物であった。

【0034】触媒D

3時間後にジクロロメタンに不溶性である式 $[PCl_3=N-PCl_3]^+ [SbCl_6]^-$ の化合物を分離した以外は触媒Bの製造操作を行った。分離した化合物をsym-テトラクロロエタン中で還流して式 $[PCl_3=N-(PCl_2=N)_2-PCl_3]^+ [SbCl_6]^-$ の純粋な化合物(触媒D)を得た。

【0035】触媒E

反応を8時間継続した以外は触媒Bの製造操作を行った。得られた触媒混合物は35%の $[PCl_3=N-PCl_2=N-PCl_3]^+ [SbCl_6]^-$ と65%の $[PCl_3=N-(PCl_2=N)_2-PCl_3]^+ [SbCl_6]^-$ であった。

【0036】比較触媒A

0.4モルの PCl_5 と2モルの NH_4Cl を反応させて $[PCl_3=N-PCl_2=N-PCl_3]^+ [PCl_6]^-$ 75%と $[PCl_3=N-(PCl_2=N)_2-PCl_3]^+ [PCl_6]^-$ 25%の混合物が得られた。

【0037】実施例1

触媒A 150 ppmを100mm²/秒の粘度をもつジメチルシラノール末端停止ポリジメチルシロキサン1500gに添加し、混合物を20ミリの減圧下、室温(18℃)で15分間にわたり攪拌し、非常に粘稠なポリジメチルシロキサンを得た。

【0038】実施例2

触媒B及びCをヒドロキシル末端停止ポリジメチルシロキサン類の重合に使用し、比較触媒Aと比較した。25℃で100mm²/秒のジメチルシラノール末端停止ポリジメチルシロキサン1500gのバッチ3個を減圧下

で10分間乾燥して痕跡量の水を除去した。12ppmの触媒B、12ppmの触媒C及び24ppmの比較触媒Aをポリジメチルシロキサン第1バッチ、第2バッチ及び第3バッチへ攪拌しながらそれぞれ添加した。第1バッチが200,000mm²/秒の粘度に到達したのは23分後(そのうち最初の20分間は誘導期である)にすぎなかった。第2バッチは18分間の誘導期を有し、21分後に200,000mm²/秒の粘度に到達したが、第3バッチは30分間の誘導期を有していたが、35分後にも200,000mm²/秒の粘度に到達しなかった。

【0039】実施例3

本例はアミン類で中和した本発明による触媒を使用することにより製造されたポリマー類の改善された熱安定性を示すものである。結果を慣用の重合触媒KOHを用い*

粘度 (mm²/秒)

時間	バッチ1	バッチ2	バッチ3	バッチ4
0	41,000	14,000	40,800	14,200
22	51,500		80,000	25,500
29.5			99,000	30,700
45	51,500		300,000	73,500
70		20,000	500,000	122,000
122	63,500			

【0041】実施例4

40gのジメチルシラノール末端停止ポリジメチルシロキサンを50ppmの触媒Bと混合し、混合物を温度80℃で5分間反応させた時点で60ppmのジエチルアミンを添加して触媒を中和した。300,000mm²/秒の粘度が得られた。

【0042】実施例5

触媒D及び触媒Eを12ppmの濃度でそれぞれ40gのジメチルシラノール末端停止ポリジメチルシロキサンと混合し、50℃及び20ミリバールの圧力で反応させた。触媒Eによる反応の方が速く進行し、これは式 $[PCl_2=N-PCl_2=N-PCl_2]^+ [SbCl_6]^-$ の化合物の存在が触媒の接触活性を向上させることを示すものである。

【0043】実施例6

40gのオクタメチルシクロテトラシロキサンを120ppmの触媒Eと共にフラスコに装填した。140℃、環境圧力で4時間反応させた後、環状シロキサンのほぼ50%が長鎖ポリジメチルシロキサン類へ重合され、これは本発明方法に使用する触媒が活性転位触媒であることを示すものであった。

【0044】実施例7

25℃で100mm²/秒の粘度をもつヒドロキシル末端停止ポリジメチルシロキサン3000gと25℃で450mm²/秒の粘度をもつビニル末端停止ポリジメチルシロキサン300gとを48ppmの触媒Eを用いて20mmHgの減圧下で20℃で反応させた。26分後、25℃で320,000mm²/秒の粘度をもつビニル末端停止ポリジメチルシロキサンが得られた。

*で製造し、CO₂でKOH重合触媒を中和したポリマーの安定性と比較した。4バッチのポリジメチルシロキサン類を製造した。バッチ1及び2は室温で35ppmの触媒Bを使用し、バッチ3及び4は触媒としてKOHを使用した。バッチ1及び2は粘度がそれぞれ41000mm²/秒と14000mm²/秒に到達した時点でジメチルアミンで中和した。バッチ3及び4は粘度がそれぞれ40800mm²/秒と14200mm²/秒に到達した後にCO₂で中和した。次に、全てのバッチを160℃で122時間までの期間にわたり貯蔵し、粘度を測定した。下記の表から明らかのように、バッチ1及び2の粘度はバッチ3及び4の粘度よりも非常に安定であった。

【0040】

【表1】

【0045】実施例8

25℃で100mm²/秒の粘度をもつヒドロキシル末端停止ポリジメチルシロキサン50部と25℃で50mm²/秒の粘度をもつトリメチルシロキサン末端停止ポリジメチルシロキサン50部とを環境温度で48ppmの触媒Eを用いて反応させた。反応の第1部分ではシラノール基の縮合による粘度の上昇を示し、第2部分は再平衡化を示して400mm²/秒の粘度をもつ最終ポリジメチルシロキサンポリマー及び残り4%のシラノール基を有するポリマーが得られた。

【0046】実施例9

25℃で100mm²/秒の粘度をもつヒドロキシル末端停止ポリジメチルシロキサン70部及び25℃で100mm²/秒の粘度をもつトリメチルシロキサン末端停止ポリジメチルシロキサン30部を環境温度で48ppmの触媒Eを用いて反応させた。反応の第1部分はシラノール基の縮合による粘度の上昇を示し、第2部分は再平衡化を示して1000mm²/秒の粘度をもつ最終ポリジメチルシロキサンポリマーと5%の環状シロキサン類が得られた。

【0047】実施例10

5000mm²/秒の粘度をもつトリメチルシロキサン末端停止ポリジメチルシロキサンを120ppmの触媒Bを用いて140℃で平衡化した場合には、原料物質が既に平衡化された化合物であるために粘度の変化は観察されなかった。

【0048】実施例11

25℃で100mm²/秒の粘度をもつヒドロキシル末

13

端停止ポリジメチルシロキサン40kgと50ppmの触媒Eを減圧下(20mmHg)で5分間にわたり100℃で反応させた時点で触媒を60ppmのジエチルアミンで中和した。最終ポリマーは25℃で300,000mm²/秒の粘度を有していた。

【0049】実施例12

25℃で100mm²/秒の粘度をもつヒドロキシル末端停止ポリジメチルシロキサン35kgと35ppmの触媒Eを減圧下(20mmHg)で5分間にわたり100℃で反応させた時点で触媒を40ppmのジエチルアミンで中和した。最終ポリジメチルシロキサンポリマーは25℃で43,000mm²/秒の粘度をもつ透明な熱安定性ポリマーであり、存在する環状シロキサン類は1%以下であった。

【0050】実施例13

25℃で100mm²/秒の粘度をもつヒドロキシル末端停止ポリジメチルシロキサン1920g、ヒドロキシ

14

ル末端停止ビニルメチルデカシロキサン1.22g、ポリマー中に約8%のビニル基を有するビニル末端停止ジメチルポリシロキサン2.8g及び48ppmの触媒Eを減圧下(20mmHg)で1時間にわたり22℃で反応させて3100mm²/秒の粘度をもつビニルメチルジメチルポリマーを得、このポリマーは約600℃の熱重量分析により測定された安定性を有していた。

【0051】実施例14

25℃で100mm²/秒の粘度をもつヒドロキシル末端停止ポリジメチルシロキサン1890g、ヒドロキシル末端停止ビニルジメチルテトラシロキサン0.71g、約8重量%のビニル基を有するビニル末端停止ジメチルポリシロキサン2.8g及び48ppmの触媒Eを減圧下(20mmHg)で20分間にわたり50℃で反応させて2500mm²/秒の粘度をもつビニルメチルジメチルポリマーを得た。該ポリマーを160℃で24時間にわたり熟成したが、粘度の変化は生じなかった。

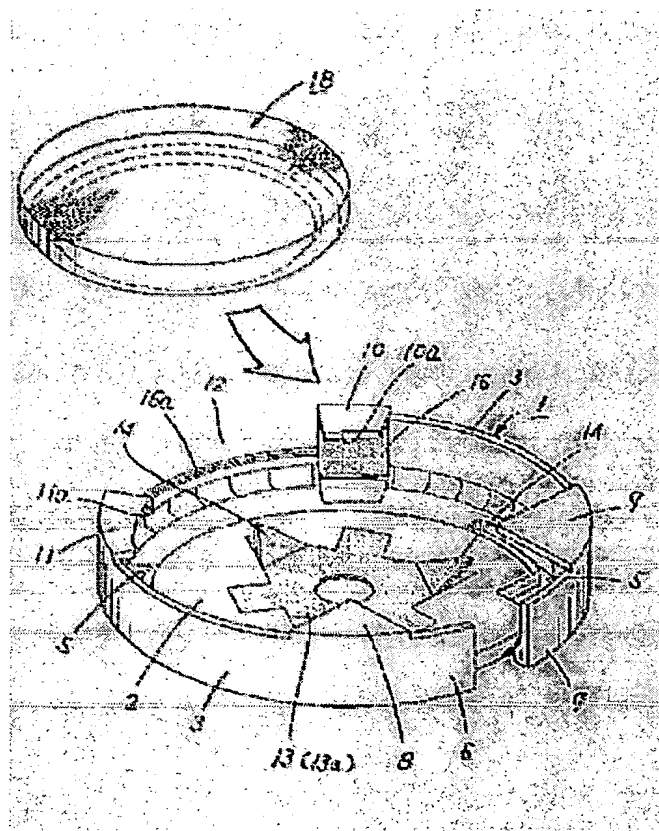
BATTERY HOLDER

Veröffentlichungsnummer JP9283105
 Veröffentlichungsdatum: 1997-10-31
 Erfinder: TAKAHASHI YUICHI
 Anmelder: PENTEL KK
 Klassifikation:
 - Internationale: H01M2/10; H01M2/10; (IPC1-7): H01M2/10
 - Europäische:
 Anmeldenummer: JP19960119735 19960417
 Prioritätsnummer(n): JP19960119735 19960417

Datenfehler hier melden

Zusammenfassung von JP9283105

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the generation of loose-out of a battery from a holder even in the case where an impact is applied to the battery holder by arranging a second terminal, which contacts the other electrode of a battery, in a circumference of a side opposite to an elastic part provided at a part of a circumference. **SOLUTION:** A lead-acid battery is fitted in the holder main body 1 so as to be directed under claws 8, 9 from obliquely over the holder main body 1. At this stage, the lead-acid battery is fitted so that a front part of the lead-acid battery elastically deform elastic pieces 6, 7 of a circumferential surface 3. When a side surface of the lead-acid battery near a read end thereof achieves curved surfaces 10a, 11a of claw parts 10, 11, the lead-acid battery is pushed downward, resisting the elastic force of a contact part 14 of a first terminal 13, and pushed into the holder main body 1. After this push-in operation is concluded, the lead-acid battery is pushed in the direction of the second terminal 16 by the elastic reset of the elastic pieces 6, 7, and contacts the second terminal 16, and a (+) electrode and the second terminal 16 contact each other. The lead-acid battery achieves under the claws 10, 11, and the leadacid battery is thereby perfectly fixed to the holder main body 1.



Daten sind von der esp@cenet Datenbank verfügbar - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-283105

(43)公開日 平成9年(1997)10月31日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H0 1M 2/10

H0 1M 2/10

P

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 5 頁)

(21)出題番号

特願平8-119735

(22) 出題日

平成8年(1996)4月17日

(71)出願人 000005511

ペンてる株式会社

東京都中央区日本橋小網町7番2号

(72) 発明者 高橋 裕一

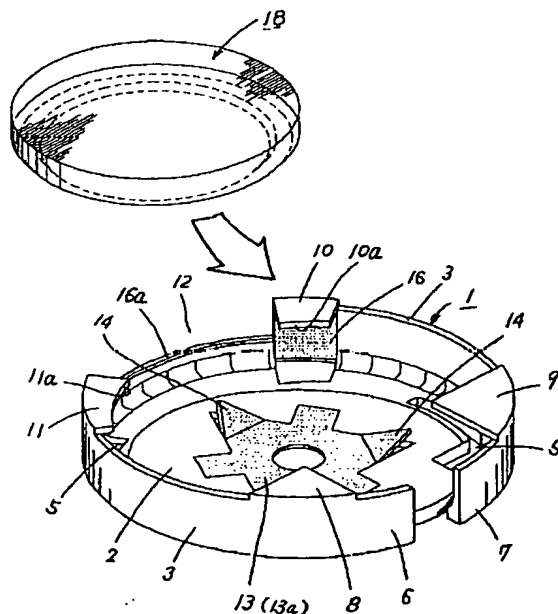
埼玉県草加市吉町4-1-8 ペンてる株
式会社草加工場内

(54) 【発明の名称】 電池ホルダー

(57) 【要約】

【課題】 弾性部材よりなる第2の接続端子によって電池を保持してはいるものの、その一対の弾性部材の自由端は、電池を装着し易いような幅を形成して拡開している。そのため、不慮の落下や遠心作用などにより電池ホルダーに衝撃がかかると、電池が第2の端子（一対の弾性部材）を拡開せしめ、脱落してしまう危険性がある。

【解決手段】 平板状の電池を固定する電池ホルダーであって、前記電池の一方の電極に接する第1の端子を基部に取り付け、また、その基部には前記電池の側面を囲繞するよう円周状に円周面部を立設し、該円周面部の一部を弾性片部となすとともに、該弾性片部と対向する側の円周面部に前記電池の他の電極に接する第2の端子を配置した電池ホルダー。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 平板状の電池を固定する電池ホルダーであって、前記電池の一方の電極に接する第1の端子を基部に取り付け、また、その基部には前記電池の側面を囲繞するよう円周状に円周面部を立設し、該円周面部の一部を弾性片部となすとともに、該弾性片部と対向する側の円周面部に前記電池の他の電極に接する第2の端子を配置したことを特徴とする電池ホルダー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二酸化マンガニチウム電池やアルカリ鉛電池など平板状をした、所謂、鉛電池のホルダーに関する。

【0002】

【従来の技術】この種、鉛電池のホルダーの1例として、実開平4-58960号公報が知られている。その公報の実用新案登録請求の範囲には、「偏平形電池の下面に対向する底部、及び前記電池の上面を押さえる突出部を一体に形成してなり、側面に電池着脱自在用開口部及び上面に上方開口部を有する樹脂ケースと、前記ケースの底部に装着され、前記電池を上方に押圧する第1の接続端子と、前記電池着脱自在用開口部に相対向する位置において前記ケースに一端が保持され、前記電池の側面に沿って前記電池着脱自在用開口部に向かって延び、他端が自由端となった相対向する一対の弾性部材からなる第2の接続端子を備え、前記第2の接続端子は、前記自由端近傍部分が前記電池をケース内方に押圧すると共に、前記一対の弾性部材間に電池を保持することを特徴とする電池ホルダー。」、と記載されている。即ち、弾性部材よりなる一対の第2の接続端子によって電池を保持しているものである。

【0003】

【本発明が解決しようとする課題】しかし、上記従来技術にあっては、弾性部材よりなる第2の接続端子によって電池を保持してはいるものの、その一対の弾性部材の自由端は、電池を装着し易いような幅を形成して拡開している。そのため、不慮の落下や遠心作用などにより電池ホルダーに衝撃がかかると、電池が第2の端子（一対の弾性部材）を拡開せしめ、脱落してしまう危険性があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記問題点を鑑みてなされたものであり、平板状の電池を固定する電池ホルダーであって、前記電池の一方の電極に接する第1の端子を基部に取り付け、また、その基部には前記電池の側面を囲繞するよう円周状に円周面部を立設し、該円周面部の一部を弾性片部となすとともに、該弾性片部と対向する側の円周面部に前記電池の他の電極に接する第2の端子を配置したことを要旨とする。

【0005】

【実施例】本発明の1例を図1～図8に示し説明する。

ホルダー本体1は、有底の筒体、謂わば、樹脂缶の蓋体のような形状をなしてなり、底部2とその底部2の周縁部から上方向に形成された円周面部3とから構成されている。その円周面部3には、縦スリット4が形成されており、また、その縦スリット4を中心に左右方向には、横スリット5が形成されており、それら縦スリット4と横スリット5とにより、一対の弾性片部6、7が構成されている。この弾性片部6、7によって、後述する鉛電池をホルダー本体1に装着し易くすると共に、鉛電池を弾性片部6、7とは反対側に押圧させるのである。

【0006】また、前記円周面部3の上端の4か所には、鉛電池のホルダー本体1上方からの脱落を防止する爪8～11が略当間隔に形成されているが、2種類の形状をなしている。前記弾性片部6、7の上端に形成されている爪8、9は、エッジが取れた略三角形形状をなしているが、他の2つの爪10、11は、略台形状をなしてなり、しかも、内側の辺（曲面10a、11a）が湾曲形成されている。鉛電池をホルダー本体1に装着し易くするための形状である。また、前記円周面部3の弾性片部6、7と対向した位置には、切欠き部12が形成されている。この切欠き部12は、鉛電池を交換する際に、指などを入れ、鉛電池を弾き出すために形成したのである。

【0007】前記ホルダー本体1の底部2には、鉛電池の（－）電極と接触する三角形形状の第1の端子13が固定されている。その第1の端子13には、実質的に鉛電池の（－）電極と接触する、上方向に折り曲げられた接触部14と、電線などが接続される、下方に折り曲げられた接続部15とが形成されている。尚、第1の端子13の基部13aは、ホルダー本体1の底部2に形成された凹部2aに埋没することにより固定されており、また、前記第1の端子13の接続部15も底部2に形成された貫通孔2bに嵌入することにより固定されている。

【0008】一方、鉛電池の（＋）電極と接触する第2の端子16は、前記弾性片部6、7と対向した位置で、円周面部3の内側に配置されている。また、その第2の端子16は、前記爪部10、11の各々の下方に配置されており、それら2つの第2の端子16は、切欠き部12に位置に相当する円周面部3に埋没された連結部16aによって連結されている。そして、連結部16aの円周面部3への埋没によって、第2の端子16はホルダー本体1に固定されることになるが、さらに、第2の端子16に形成された接続部17が、ホルダー本体1の底部2に形成された貫通孔2cに嵌入することによっても固定される。

【0009】次に、ホルダー本体1と各端子13、16との組み立て方法であるが、ホルダー本体1を射出成形などで成形し、また、各端子13、16を打ち抜き加工などで形成した後、各々を嵌め合わせ組み立てても良

いが、コストダウンが叫ばれている昨今においては、打ち抜き加工した端子13、16を射出成形機の金型に装着し、その状態で射出成形を行う、所謂、インサート成形が望ましい。組み立てる工程が省略でき、安価に提供することができるものである。

【0010】尚、ホルダー本体1の材質としては、ポリアミドやポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレンテレフタレート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリサルフォン、ポリフェニレンサルファド、ポリアリレート、ポリアミドイミド、液晶ポリエステルなどの絶縁物質が挙げられるが、弾性片部の弾力性や復元耐久性、万が一の加熱による耐熱性、コストなどを考慮すると、ポリアミドの1つであるナイロン、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファド、ポリアリレートなどのエンジニアリングプラスチックが好ましい例である。また、端子の材質としては、金属、導電性樹脂、導電性ゴム、導電性セラミック、金属メッキされた樹脂などの導電性材料が挙げられる。

【0011】次に、鉛電池Vのホルダー本体1への装着・固定方法について説明する。図1に示す状態より、鉛電池Vをホルダー本体1の斜め上方から、ホルダー本体1の爪8、9の下方向けてに嵌め込む。この時、鉛電池Vの前方（装着方向側）が、前記円周面部3の弾性片部6、7を押圧変形せしめるように嵌め込む（図5参照）。次いで、鉛電池Vの後端近傍の側面が爪部10、11の曲面部10a、11aに達した段階で、鉛電池Vを前記第1の端子13の接触部14の弾性力に抗して下方に向けて押圧し、ホルダー本体1内に押し込む。この押し込み動作により、鉛電池Vの（－）電極が第1の端子13の接触部14に接触する。また、この押し込み動作が完了すると、前記弾性片部6、7の弾性復帰により、鉛電池Vが第2の端子16の方向に押圧され、やがて、第2の端子16に接触する。鉛電池Vの（＋）電極と第2の端子16との接触である。そして、この第2の端子16に鉛電池Vが接触した状態においては、鉛電池Vは、爪10、11の下方向に達することとなり、ホルダー本体1に完全に固定されることになる（図6参照）。

【0012】

【発明の効果】本発明は、平板状の電池を固定する電池

ホルダーであって、前記電池の一方の電極に接する第1の端子を基部に取り付け、また、その基部には前記電池の側面を囲繞するよう円周状に円周面部を立設し、該円周面部の一部を弾性片部となすとともに、該弾性片部と対向する側の円周面部に前記電池の他の電極に接する第2の端子を配置したので、電池ホルダーに多少の衝撃がかかっても、電池がホルダーより脱落することがない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の1例を示す斜視図。

【図2】本発明の1例を示す上面図。

【図3】図2のA-A線断面図。

【図4】図2のB-B線断面図。

【図5】鉛電池Vの装着例を示す斜視図。

【図6】鉛電池Vが装着された例を示す上面図。

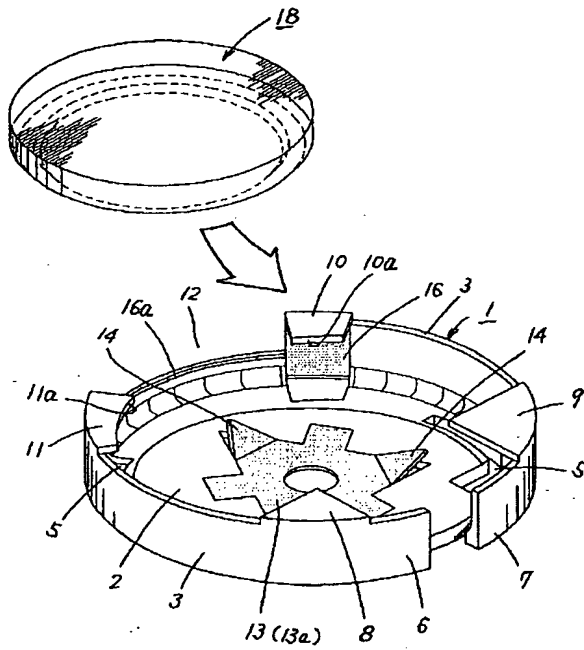
【図7】図6のC-C線断面図。

【図8】図6のD-D線断面図。

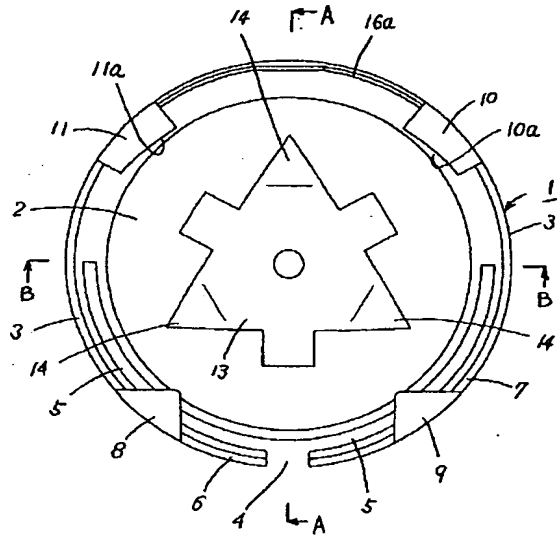
【符号の説明】

- | | |
|-----|--------|
| 1 | ホルダー本体 |
| 2 | 底部 |
| 2a | 凹部 |
| 2b | 貫通孔 |
| 2c | 貫通孔 |
| 3 | 円周面部 |
| 4 | 縦スリット |
| 5 | 横スリット |
| 6 | 弾性片部 |
| 7 | 弾性片部 |
| 8 | 爪 |
| 9 | 爪 |
| 10 | 爪 |
| 10a | 曲面 |
| 11 | 爪 |
| 11a | 曲面 |
| 12 | 切欠き部 |
| 13 | 第1の端子 |
| 14 | 接触部 |
| 15 | 接続部 |
| 16 | 第2の端子 |
| 16a | 連結部 |
| 17 | 接続部 |
| 18 | 鉛電池 |

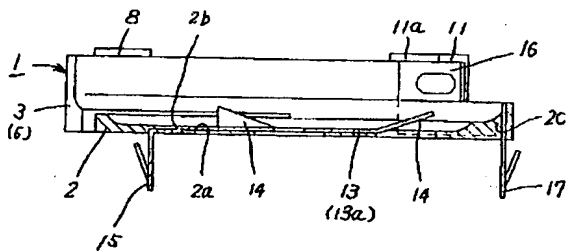
【図1】



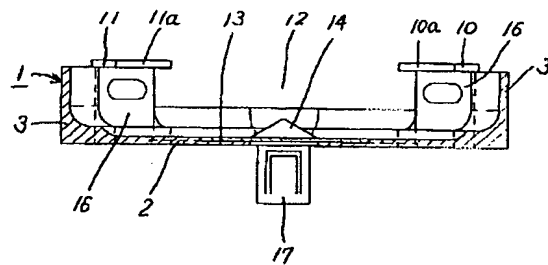
【図2】



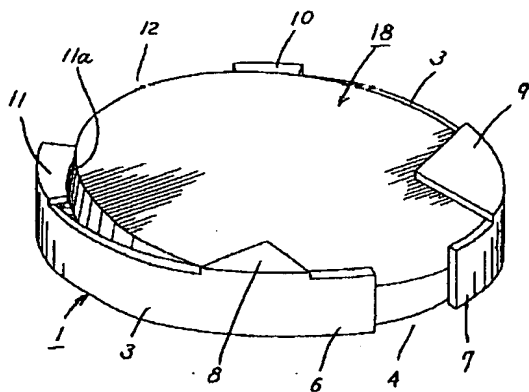
【図3】



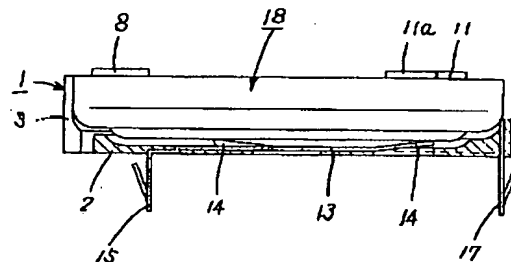
【図4】



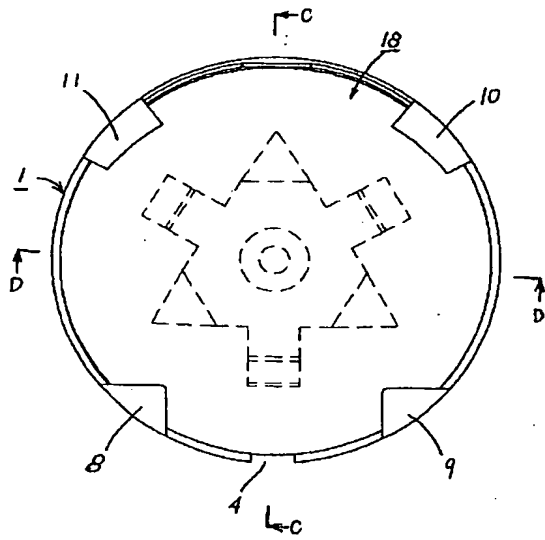
【図5】



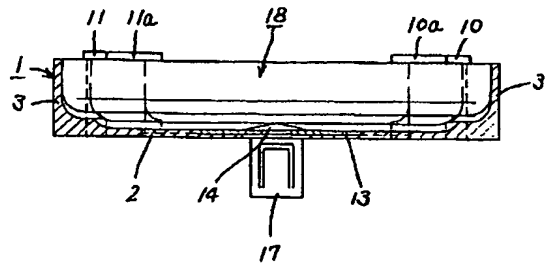
【図7】



【図6】



【図8】



No title available

Publication number: JP992243 (C)

Publication date: 1980-03-27

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:


- international: A01N47/18; A23K1/16; A61K31/415; A61K31/4184;
A61P33/00; C07D235/32; A01N47/10; A23K1/16; A61K31/415;
A61K31/4164; A61P33/00; C07D235/00


- European:

Application number: JP19720033878 19720406

Priority number(s): JP19720033878 19720406

Also published as:

 JP48099171 (A)

 JP54025032 (B)

Abstract not available for **JP 992243 (C)**

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

No title available

Publication number: JP48099171 (A)

Publication date: 1973-12-15

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:


- international: **A01N47/18; A23K1/16; A61K31/415; A61K31/4184; A61P33/00; C07D235/32; A01N47/10; A23K1/16; A61K31/415; A61K31/4164; A61P33/00; C07D235/00**


- European:

Application number: JP19720033878 19720406

Priority number(s): JP19720033878 19720406

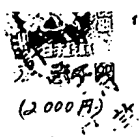
Also published as:

 JP54025032 (B)

 JP992243 (C)

Abstract not available for **JP 48099171 (A)**

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide



⑬ 日本国特許庁

公開特許公報

特 許 願 (4) 後記号なし

昭和 47 年 4 月 6 日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

⑪特開昭 48-99171
⑬公開日 昭48.(1973)12.15
⑫特願昭 47-33878
⑫出願日 昭47.(1972)4.6
審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号 ⑫日本分類

6855 44	16 E363
6408 49	30 F371.222
6667 49	30 F91
6224 44	30 C0
6755 49	6 A4
7012 21	6 B32

1. 発明の名称

1-アシル-2-ベンズイミダゾールカルバミン酸エステル
の製造法

2. 発明者

住 所 静岡県清水市船原町125

氏 名 平 代 武 彦 (ほか2名)

3. 特許出願人

住 所 東京都千代田区文京区二丁目6番2号

(016)名 称 グレイイ花薬工業株式会社

取締役社長 重 芳 喜多志



47 033574

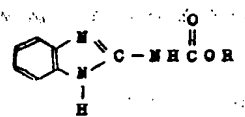
方式 (口)

明 細 書

1. 発明の名称 1-アシル-2-ベンズイミダゾールカルバミン酸エステルの製造法

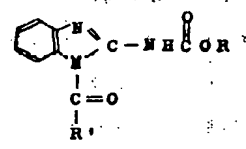
2. 特許請求の範囲

一般式



にて表わされる 2-ベンズイミダゾールカルバミン酸エステルに一般式 $R'COX$ 又は $(R'C)2O$

にて表わされる酸ハライド又は酸無水物のいずれかを反応させることを特徴とする一般式

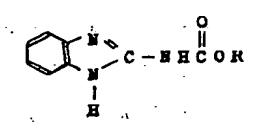


(但し、上記の式中R及びR'はアルキル基を、Xはハロゲン原子を示す。)

にて表わされる 1-アシル-2-ベンズイミダゾールカルバミン酸エステルの製造法。

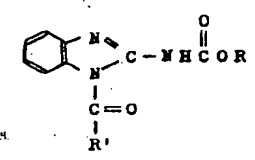
3. 発明の詳細な説明

本発明は一般式



にて表わされる 2-ベンズイミダゾールカルバミン酸エステルに一般式 $R'COX$ 又は $(R'C)2O$

にて表わされる酸ハライド又は酸無水物のいずれかを反応させることを特徴とする一般式



(但し、式中R及びR'はアルキル基を、Xはハロゲン原子を示す)

にて表わされる 1-アシル-2-ベンズイミダゾールカルバミン酸エステルの製造法に関するものである。

本発明で得る化合物はダニ類、類の病害であるいもち病、紋枯病、白葉枯病、柑橘のかいよう病、

有機塩素系化合物のあるものは魚貝類や植物に対する毒性が強く、またあるものはその代謝分解物が後作の植物に対して悪影響を与えるなどの問題が多く、一部は既に禁止されるに至つた。

塩基としては炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、およびこれらのポタシウム等の炭酸塩、あるいはピリジン、ピコリン、トリエチルアミン、ジメチルアニリン、N-アルキルモルホリンなどを挙げる事ができ、反応溶媒としては無溶媒あるいはアセトン、メチルエチルケトン、ベンゼン、トルエン、ジオキサン、アトラヘイドロフラン、

無水酢酸 4.0 g に 2-ペンタミミダゾールカルバミン酸メチルエステル 9.5 g (0.05 モル) を加え、3 時間加熱還流し、冷却後反応混合物を水に注ぎ、結晶を集め、水、メタノールの順で洗い、結晶を熱 DMF に溶解し、少量の水を加えて再結晶すると m.p. 250°C 以上を示す白色粉末結晶 8.9 g (収率 66.5%) を得る。

実施例 2. 1-ラウロイル-2-ベンズイミダゾールカルバ
ミン酸メチルエステルの合成

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸メチルエ
ステル 10.1 g (0.1 モル), ラウロイルクロリ
ド 21.8 g (0.1 モル), 重炭酸ナトリウム 8.4
g (0.1 モル), およびアセトン 300 ml を混合
し、室温下で 1 時間、30~40℃ で 3 時間攪拌
し、更に加熱してアセトンを蒸発させ、熱時濾過
する。濾液を 150 ml にまで濃縮し放冷すると、
m.p 148~150℃ (分解) を示す白色の粉末
状結晶 24.3 g (収率 65.2%) を得る。

元素分析 C₂₁H₃₁N₃O₃ として

計算値(%) 実測値(%)

C : 63.53 63.56

H : 8.37 8.32

N : 11.25 11.28

実施例 3. 1-ヘプタノイル-2-ベンズイミダゾールカル
バミン酸エチルエステルの合成

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸エチルエ
ステル 20.5 g (0.1 モル), ビリジン 7.9 g

ビルエステル 21.9 g (0.1 モル), ジメチルア
ニリン 12.1 g (0.1 モル) を 300 ml のベンゼ
ンに溶解し、室温下にヘキサノイルクロリド 13.5
g (0.1 モル) を添加し、添加後 60~70℃ に
加熱して 2 時間攪拌し、副生成するジメチルア
ニリンの塩を除去し、ベンゼンを溜去後、残渣をア
セトンより再結晶すると、m.p 89~90℃ を示
す白色針状結晶 25.6 g (収率 80.8%) を得る。

実施例 6. 1-ミリストイル-2-ベンズイミダゾールカル
バミン酸イソプロピルエステルの合成

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸イソプロ
ピルエステル 21.9 g (0.1 モル), 炭酸水素ボ
タジウム 10.0 g (0.1 モル), 及びミリス
トイルクロリド 24.6 g (0.1 モル) を 300 ml の
アセトニトリルに溶解し、徐々に加熱して攪拌下
に 2 時間濾過する。濾過後アセトニトリルを溜去
し、残渣をアセトンから再結晶すると、m.p 76
~78℃ を示す白色針状結晶 38.6 g (収率 90.5
%) を得る。

以下前記実施例と同様にして得られる化合物を

特開 昭48-99171(3)

(0.1 モル) を 300 ml のアセトニトリルに溶解
し、氷冷却下にヘプタノイルプロマイド 19.3 g
(0.1 モル) を添加し、添加後副生成するビリジ
ン塩を除去し、濾液を濃縮し、残渣をアセトンよ
り再結晶すると、m.p 105~106℃ を示す白
色針状結晶 24.3 g (収率 77%) を得る。

実施例 4. 1-ノナノイル-2-ベンズイミダゾールカルバ
ミン酸エチルエステルの合成

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸エチルエ
ステル 20.5 g (0.1 モル), トリエチルアミン
10.1 g (0.1 モル) を 300 ml のジオキサンに
溶解し、室温下にノナノイルクロリド 17.6 g
(0.1 モル) を添加し、添加後 70~80℃ に加
熱して 2 時間攪拌し、冷却後トリエチルアミンの
塩を除去し、濾液を濃縮し、残渣をアセトンより
再結晶すると、m.p 102~104℃ を示す白色
針状結晶 26.9 g (収率 78.2%) を得る。

実施例 5. 1-ヘキサノイル-2-ベンズイミダゾールカル
バミン酸イソプロピルエステルの合成

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸イソプロ

例示するが、本発明はこれのみに限定されるもの
ではない。

実施例 7. 1-プロピオニル-2-ベンズイミダゾールカル
バミン酸メチルエステルの合成

白色針状結晶, m.p

実施例 8. 1-ブチリル-2-ベンズイミダゾールカルバ
ミン酸メチルエステルの合成

白色針状結晶, m.p 128~130℃

実施例 9. 1-ヘキサノイル-2-ベンズイミダゾールカル
バミン酸メチルエステルの合成

白色針状結晶, m.p 116~117℃

実施例 10. 1-ノナノイル-2-ベンズイミダゾールカルバ
ミン酸メチルエステルの合成

白色針状結晶, m.p 101~102℃

実施例 11. 1-カプロイル-2-ベンズイミダゾールカルバ
ミン酸メチルエステルの合成

白色針状結晶, m.p 114~116℃

実施例 12. 1-ステアロイル-2-ベンズイミダゾールカル
バミン酸メチルエステルの合成

白色板状結晶, m.p 59~59.5℃

実施例 13. 1-カブロイル-2-ベンズイミダゾールカルバ
ミン酸エチルエステル

白色針状結晶，m.p 94～96℃

実施例 14. 1-オクタノイル-2-ベンズイミダゾールカル
バミン酸イソプロピルエステル

白色粉末結晶，m.p 93～95℃

実施例 15. 1-カブロイル-2-ベンズイミダゾールカルバ
ミン酸イソプロピルエステル

白色針状結晶，m.p 75～77℃

次に本発明で得る化合物の生理活性試験を以後に記載する。

このようにして得られた化合物に各種助剤，例えば増粘剤，界面活性剤と配合して水和剤，粉剤，微粒剤，粒剤，エアゾール等の各種の形態に製剤化して使用する。

次に配合例を挙げ詳細に説明する。

配合例 1.

実施例(4)の化合物 50部（以下部は全て重量部を示す）と湿展剤ソルボール（東邦化学工業株式会社：登録商標名）4部と珪藻土 4.6部をよく粉

砕混合すれば、主剤を50多含有する水和剤を得る。使用に際しては、水で所定濃度に稀釈して散布する。

配合例 2.

実施例(4)の化合物 3部とクレー 97部を良く粉砕混合すれば、主剤の含有量3多の粉剤を得る。使用に際してはそのまま散布する。

配合例 3.

実施例(8)の化合物 10部，ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（界面活性剤）2部，珪藻土 88部を均一に混合粉砕し、水 25部を加えて混合し、押出式造粒機により粒剤とし、乾燥篩別して粒剤を得る。使用に際しては所定量を散粒して使用する。

次に殺菌効果を試験例により示す。

試験例 1. 稲いもち病予防効果試験

直径9cmの黒鉢鉢に20本植えた4～5葉期の稲苗（品種：愛知旭）をターンプール上に置き、配合例1に準じて調製した水和剤を水で稀釈し、1鉢当たり30ml散布した。散布3日後に温室内で

稲に継続的に接種を行つて得られたいもち病菌胞子を用い、顕微鏡1視野（15×10倍）20個の胞子を含むように調整した液を1鉢当たり5mlの割合で噴霧した。接種後、ビニール製の温室（飽和湿度24℃）に24時間置いて、その後温室内に移して高温に保ちながら病斑数を進展させた。接種7日後に1鉢当たり1.0葉について病斑数を数えて防除価を算出したところ、才1表の試験結果を得た。

但し、

$$\text{防除価(\%)} = \frac{\text{無処理区の病斑数} - \text{処理区の病斑数}}{\text{無処理区の病斑数}} \times 100$$

才1表

供試化合物	濃度(ppm)	防除価(%)	備 考
実施例(1)の化合物	250	100	なし
(2)	"	100	"
(3)	"	100	"
(4)	"	100	"
(5)	"	97.9	"
(6)	"	97.9	"
(7)	"	100	"
(8)	"	98.8	"
(9)	"	100	"

実施例(4)の化合物	250	97.9	なし
(10)	"	100	"
(11)	"	100	"
(12)	"	100	"
(13)	"	100	"
(14)	"	100	"
(15)	"	98.8	"
ペンタクロルベン ジアルコール (対照薬剤)	"	94.8	"

試験例 2. 稲紋枯病予防効果試験

直径9cmの白磁鉢に、3本ずつ3株を移植して栽培した稲苗（品種：金南風）が5～6葉期に達した時に、配合例1に準じて調製した水和剤を水で稀釈し、1鉢当たり30mlを散布した。散布翌日、稲紋枯病菌の接種をおこなった。紋枯病菌は馬鈴薯寒天培地に3日間シャーレに平面培養し、これを径10mmの円盤に切り抜いたものを稲の株元にはさんで接種した。接種後は温室内で10日間高温に保つた後に調査を行なった。調査は1鉢当たり9茎について病斑高を測定し、次式によつて防除価を算出した。

$$\text{防除価(\%)} = \left(1 - \frac{\text{処理区の病斑高}}{\text{無処理区の病斑高}}\right) \times 100$$

結果をオ2表に示す。

オ2表

供試化合物	濃度 (ppm)	防除 価 (%)	果 害
実施例(1)の化合物	250	98.4	な し
" (2) "	"	100	"
" (3) "	"	99.4	"
" (4) "	"	100	"
" (5) "	"	100	"
" (6) "	"	98.0	"
" (7) "	"	100	"
" (8) "	"	100	"
" (9) "	"	100	"
" 10 "	"	98.0	"
" 11 "	"	98.4	"
" 12 "	"	98.2	"
" 13 "	"	100	"
" 14 "	"	100	"
" 15 "	"	100	"
ネオアゾジン液剤 (対照薬剤)	32	94.8	"

※メタンアルソン酸鉄アンモニウムを主剤とする薬剤である。

試験例3. ヤユウリ炭疽病防除効果試験

ヤユウリ (品種: 相模半白) を直径4cmの素鉢鉢に15粒播種し、子葉が展開した時に、配合例1に準じて調製された水和剤の水希釈液を1鉢当

実施例(8)の化合物	250	100	な し
" (9) "	"	100	"
" 10 "	"	100	"
" 11 "	"	100	"
" 12 "	"	100	"
" 13 "	"	100	"
" 14 "	"	100	"
" 15 "	"	100	"
ジネブ系 (対照薬剤)	500	95.2	"

※ジシクエチレンビスジチオカーバマイト

試験例4. ヤユウリうどんこ病防除効果試験

直径9cmの素鉢鉢に15本のヤユウリ苗 (品種: 相模半白) を栽培し、子葉が展開した時にうどんこ病の発病せるヤユウリ苗の間に置いて自然感染させ、わずかに発病した時に、配合例1に準じて調製された水和剤の水希釈液を1鉢当り20ml散布した。散布後、葉上の散布液が乾いてから鉢を再び接種用の鉢にもどして接種を続け、治療効果を同時に検定した。

調査は薬剤処理10日後に行ない、各子葉について発病面積歩合によつて健全、発病小、発病中、発病大と分け、次式によつて防除価を算出した。

り20mlを散布した。散布24時間後にヤユウリ炭疽病菌を噴霧接種した。

炭疽病菌は、トウモロコシ寒天培地に10日間培養して胞子を取り、その胞子濃度を顕微鏡1視野(15×10倍)400個に調整し、これを1鉢当り4ml噴霧した。

接種後はビニール製の温室(飽和湿度24℃)に48時間置いて、その後は温室に移し、接種7日後に病斑数を調査した。病斑数は10本のヤユウリ苗の子葉について数え防除価を算出した。

結果をオ3表に示す。

$$\text{但し、防除価}(\%) = \left(1 - \frac{\text{処理区の病斑数}}{\text{無処理区の病斑数}}\right) \times 100$$

オ3表

供試化合物	濃度 (ppm)	防除 価 (%)	果 害
実施例(1)の化合物	250	100	な し
" (2) "	"	100	"
" (3) "	"	100	"
" (4) "	"	100	"
" (5) "	"	100	"
" (6) "	"	100	"
" (7) "	"	100	"

$$\text{防除価}(\%) = \left(1 - \frac{\text{発病小の葉数} \times 1 + \text{発病中の葉数} \times 2 + \text{発病大の葉数} \times 3}{\text{総調査葉数} \times 3}\right) \times 100$$

オ4表

供試化合物	濃度 (ppm)	防除 価 (%)	果 害
実施例(1)の化合物	250	100	な し
" (2) "	"	100	"
" (3) "	"	100	"
" (4) "	"	100	"
" (5) "	"	100	"
" (6) "	"	100	"
" (7) "	"	99	"
" (8) "	"	98	"
" (9) "	"	100	"
" 10 "	"	100	"
" 11 "	"	100	"
" 12 "	"	98.2	"
" 13 "	"	99.0	"
" 14 "	"	100	"
" 15 "	"	98.0	"
カラセン系 (対照薬剤)	130	99.0	"

※ジニトロメチルヘプチルフエニルクロトネート

試験例5. トマト疫病防除効果試験

直径9cmの素鉢鉢に栽培したトマト苗 (品種: ボンテローザ) が、2~3葉期に達した時に、ターナーブル上に置き、配合例1に準じて調製さ

れた水和剤の水希釈液を1鉢当り30mlを散布した。散布24時間後にトマト疫病菌を噴霧接種した。疫病菌は、ジャガイモ塊茎の切片上で4日間培養して得られた胞子を用いた。胞子濃度を顕微鏡1視野(15×10倍)15個に調整し、これを10〜15℃に4時間置いて遊走子を出させた後、1鉢当り3mlを噴霧した。接種後はビニール温室(飽和湿度24℃)に24時間入れ、後温室内で高温に保つて病勢を進展させ、接種6日後に調査した。調査は発病程度によつて健全(指数0)、発病小(1)、発病中(2)、発病大(3)、病死(4)の5段階にわけて行なつた。結果をオ5表に示す。

オ5表

供試化合物	濃度(ppm)	発病程度	果 害
実施例(1)の化合物	500	0	なし
" (2) "	"	0	"
" (3) "	"	0	"
" (4) "	"	0	"
" (5) "	"	0	"
" (6) "	"	0	"
" (7) "	"	0	"

オ6表

供試化合物	供 試 菌 名								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
実施例(1)の化合物	-	-	-	-	-	-	-	-	-
" (2) "	-	-	-	-	-	-	-	-	-
" (3) "	-	-	-	-	-	-	-	-	-
" (4) "	-	-	-	-	-	-	-	-	-
" (5) "	-	-	-	-	-	-	-	-	-
" (6) "	-	-	-	-	-	-	-	-	-
" (7) "	-	-	-	-	-	-	-	-	-
" (8) "	-	-	-	-	-	-	-	-	-
" (9) "	-	-	-	-	-	-	-	-	-
" 10 "	-	-	-	-	-	-	-	-	-
" 11 "	-	-	-	-	-	-	-	-	-
" 12 "	-	-	-	-	-	-	-	-	-
" 13 "	-	-	-	-	-	-	-	-	-
" 14 "	-	-	-	-	-	-	-	-	-
" 15 "	-	-	-	-	-	-	-	-	-
無 処 理 区	計	計	計	計	計	計	計	計	計

注 供試菌名中

Aはアスペルギルス・ニガー

Bはベニシリウム・ントリウム

Cはリゾープス・ニクリカンス

Dはサツカロミセス・セレビシアエ

Eはトルラ・ウチリス

特開 昭48-99171(6)

実施例(9)の化合物	500	0	なし
" (9) "	"	0	"
" 10 "	"	0	"
" 11 "	"	0	"
" 12 "	"	0	"
" 13 "	"	0	"
" 14 "	"	0	"
" 15 "	"	0	"
マンネブ系 (対照薬剤)	"	1	"

※ マンガニーズエチレンビスジチオカーバマイト

試験例6 抗菌力試験

9cmのシャーレに100ppmの供試化合物を含むワツクスマン氏寒天平面培地(菌、酵母)及び変法ワツクスマン氏寒天平面培地(細菌)、ニワトリPPLO培地(ニワトリの慢性呼吸器病菌)を作る。これに供試菌株より一白金耳の菌塊を接種し、恒温室(28℃)内で4日間培養して菌の生育度を調査した。

結果をオ6表に示す。

但し、-は生育を認めない +は生育が小である
 〓は生育が中である 卅は生育が大である
 を示す。

Fはサツカロミセス・ルキシイ

Gはスタフィロコッカス・アウレウス

Hはシュウドモナス・アエルギノサ

Iはマイコプラズマ・ガリセプテシウム

を示す。

試験例7 ナミヘダニの防除試験

ポット(径21cm)植のバラ(品種:クインエリザベス)の5葉を予じめマーキングして、散布前にナミヘダニ成虫を調査し、これに配合例1に準じて調製された水和剤を所定濃度に水で希釈して50ml小型噴霧器を用い、植物体に充分附着するように散布した。散布後2日、5日、7日、10日、14日の5回成虫の生存虫をルーペで調査し、効果を判定した。

結果をオ7表に示す。

供試化合物	濃度 (ppm)	1葉当り生存虫数						果 害
		散布前	2日後	5日後	7日後	10日後	14日後	
実施例(1)の化合物	250	54	2	0	0	0	0	なし
" (2) "	"	50	1	0	0	0	0	"
" (3) "	"	50	1	0	0	0	0	"
" (4) "	"	52	1	0	0	0	0	"
" (5) "	"	55	2	0	0	0	0	"

実施例の化合物	250	56	2	0	0	0	0	なし
" (7) "	"	49	3	1	0	0	0	"
" (8) "	"	48	2	0	0	0	0	"
" (9) "	"	59	4	0	0	0	0	"
" 10 "	"	55	3	0	0	0	0	"
" 11 "	"	54	1	0	0	0	0	"
" 12 "	"	48	1	0	0	0	0	"
" 13 "	"	48	2	0	0	0	0	"
" 14 "	"	51	2	1	0	0	0	"
" 15 "	"	58	2	0	0	0	0	"
ガルエクロン系 (対照薬剤)	"	58	24	19	18	14	12	"
無処置区	—	50	59	62	58	56	50	"

※ M-(2-メチル-4-クロルフェニル)-M、M-Jメ

チルホルムアミジン

4. 添付書類の目録

(1) 明 細 書 1通

5. 前記以外の地明書

住 所 静岡県藤枝市第一丁目6-30
氏 名 加 田 隆 夫
住 所 静岡県清水市北區88-3
氏 名 加 田 隆 夫

特許出願人

東京都千代田区大手町二丁目6番2号

クミアイ化学工業株式会社

取締役社長 鎌 月 喜多司

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **54025032 A**

(43) Date of publication of application: **24.02.79**

(51) Int. Cl

B60H 3/00
B60H 3/02
F24F 3/14

(21) Application number: **52088796**

(22) Date of filing: **26.07.77**

(71) Applicant: **TEIJIN LTD**

(72) Inventor: **YAMAMOTO MINORU**
TOGAWA HARUO
TOI YOSHIO

(54) **METHOD OF AND DEVICE FOR CONTROLLING
MOISUTURE IN AUTOMOTIVE HEATER**

(57) Abstract:

PURPOSE: To prevent relative humidity of the air heated

in a vehicle from decreasing by bringing fresh air
intaken from the exterior of the vehicle into contact
via hollow fibrous membrane with engine cooling water to
thereby move the heat and moisture.

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

①日本国特許庁
公開特許公報

①特許出願公開
昭54—25032

⑤Int. Cl. ²	識別記号	⑥日本分類	庁内整理番号	③公開	昭和54年(1979)2月24日
B 60 H 3/00		80 K 4	6968—3L		
B 60 H 3/02		90 F 0	6968—3L	発明の数	2
F 24 F 3/14			7146—3L	審査請求	未請求

(全 4 頁)

④車輛暖房調湿方法及びその装置

①特 願 昭52—88796
②出 願 昭52(1977)7月26日
⑦発 明 者 山本稔
八王子市柚木1768—175
同 戸川晴雄

町田市成瀬台3—31—20
⑦発 明 者 戸井祥夫
横浜市中区山手町272—1
⑧出 願 人 帝人株式会社
大阪市東区南本町1丁目11番地
⑨代 理 人 弁理士 前田純博

明 細 書

1 発明の名称

車輛暖房調湿方法及びその装置

2 特許請求の範囲

1. 車室外からの新鮮空気の導入口(1)、車室内への該空気の放出口(2)、エンジン冷却水入口(3)および該水の出口孔(4)を有し、中空繊維状膜(5)を機能部材とする熱交換装置を用いて、該膜を介して車室外からの新鮮空気と、循環エンジン冷却水とを接触せしめ、導入された新鮮空気と該冷却水との間で、熱及び湿分の移動を行なわしめることを特徴とする車輛暖房調湿方法。
2. 車室外からの新鮮空気の導入口(1)、車室内への該空気の放出口(2)、エンジン冷却水入口孔(3)、該水の出口孔(4)、中空繊維状膜(5)及び該中空繊維状膜(5)等を保持する支持板(6)から成る車輛暖房調湿装置。

3 発明の詳細な説明

本発明は、自動車等の車輛が走行中に室外より新鮮空気を室内に導入して、室内の換気暖房を行う方法及びその装置に関する。

更に詳しくは、室外からの新鮮空気を室内に導入する際、エンジン冷却水と該空気との間で熱及び湿分の交換を行わせる方法及びその装置に関する。

自動車の車内空間は極めて狭く、走行中密閉されていれば短時間で車内環境が悪くなる。その為、絶えず新鮮な空気を導入し、換気する必要があるが、冬期暖房して走行する場合、外気の低温低湿度の空気がそのまま昇温されて導入される為、車内の相対湿度が低下し、タクシー等運転者が長時間車内に拘束される場合などは、不快感はもとより健康上からも好ましくないものである。現状では、停車中に窓をあけ新鮮な冷空気を直接室内に導入し、一時的に車室内湿度を下げることにより相対湿度を上げるとか、車室内に濡れタオルを装置して湿度をあげると

かしてしのいでいるのが普通である。

しかし、窓を開けて外気を直接導入するのは、せつかく暖房した車室内を再び冷やすことであり、その効果も一時的なものに過ぎない。又、濡れタオルを設置する方法は、炎威の点から好ましくなく、時々交換する必要がある。

本発明者らは、かかる煩雑な手間を要さない車内空調方法について鋭意研究した結果、極めて簡単な方法設備で、前記欠点のない車内空調を行うことが可能なることを見出し本発明に到達したものである。

即ち本発明は

1. 車室外からの新鮮空気の導入口(1)、車室内への該空気の放出口(2)、エンジン冷却水入口孔(3)および該水の出口孔(4)を有し、中空繊維状膜(5)を機能部材とする熱交換装置を用いて、該膜を介して車室外からの新鮮空気と、循環エンジン冷却水とを接触せしめ、導入された新鮮空気と該冷却水との間で熱及び湿分の移動を行なわしめることからなる車輛暖房

- 3 -

うすい為、熱交換器の伝熱係数としては十分な値となり、更に耐圧性においても、中空繊維の内径が 100μ から数 μ であれば、上記の如きうすい膜でも数 10kg/cm^2 の圧力に耐えうるものとなる。

従つて、有機高分子の中空繊維は機械的強度及び伝熱特性においてもその目的を十分達成しうるのみならず、従来の金属性熱交換器では考えられない適度な透湿性をもたせることが可能である為、極めて優れた熱交換装置となりうるものである。中空繊維状膜の膜素材としての有機高分子としては例えばポリエステル系高分子、ポリアミド系高分子、ポリカーボネート系高分子など縮合系高分子；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどビニール系、弗素系またはその他耐熱性高分子、セルロース系高分子などが挙げられ、熔融成形、溶液成形及びその他の成形方法で製膜し易いものが好ましい。

本発明において用いられる好ましい中空繊維

- 3 -

調湿方法であり、又

2. 上記暖房調湿に用いられる装置である。

本発明は、車外から取り入れる新鮮な冷空気と、エンジン冷却水とを中空繊維状膜を介して、接触せしめるのであるが、かかる接触によつて高温のエンジン冷却水から、導入された該空気に熱が移動すると同時に湿分も移動し、従つて昇温された該空気の相対湿度が低下することを防止することができるのである。

本発明に使用する有機高分子中空繊維状膜は、従来の金属製のものに比べて耐水性、耐薬品性に優れ、且つ軽量であり、車の軽量化、従つて走行燃料の節約に役立つ。特に接触面積を極めて大にすることが容易な為、熱交換器を小型にすることが出来狭い自動車内に設置することも容易である。

更に有機高分子は、加工性、成形性に優れている為、数 10μ ～数 100μ の均一な厚さの中空繊維膜を作ること容易である。従つてたとえ有機高分子の熱伝導率は小さくても膜厚が

- 4 -

状膜の形態は、円形、異形断面中空糸等、特に限定されるものではないが、真円状あるいはそれに近い円状の断面を有するものが製作の簡便さからも好ましい。これらの形状の中空繊維状膜は、本発明の装置において、直線的に、スパイラル状に、あるいは適当な交差角で交差した交差状の形態で保持される。中空繊維状膜の内径は 10μ から数ミリまでが好ましく適用される。これらの膜状物の製造法は任意であり、公知の方法で製造された膜状物(5)であつても何ら支障はない。

本発明の装置における、これら中空繊維状膜(5)を装填する容器の形状は任意であり箱型でも円柱でもよいが、例えば新鮮な空気の入口と出口、新鮮な空気により膜を介して熱交換され、冷却されるエンジン冷却水の入口と出口とをそれぞれ少なくとも1個以上有することが必要である。

支持板(6)は中空繊維状膜(5)を容器内で保持する目的とするが、その目的と容器内で新鮮空気

- 6 -

とエンジン冷却水が接触することを妨げる目的にも使用するものである。

すなわち、中空繊維状膜(5)で構成されている空気通路を閉鎖することなく中空繊維状膜(5)の開口付近で中空繊維状膜(5)を支持して存在する。中空繊維状膜(5)が有機高分子である場合は通常有機物、例えばエポキシ樹脂あるいはポリウレタン系樹脂等が支持板(6)の材料として使用される。また、支持板(6)が容器の一部を兼ねていてもよく、また支持板(6)が容器内に導入される空気及び水の導入口として、また容器内に導入される空気及び水あるいは導入された空気及び水の流れを調節するための部品としても兼用されていてもよい。その使用個数および形態は任意であるが、通常その使用個数は2個以上である。容器の材質は、例えば不銹鋼、耐蝕性金属(例えば耐蝕アルミニウム)、合成樹脂(例えばアクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、飽和ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等)があげられる。これらの材質を耐密

- 7 -

1部が中空系外表面に透出して来る。そして外表面と接触し加熱され乍ら導入される新鮮空気中に水蒸気として同伴され、従つて新鮮空気は加熱されると同時に加湿され、車室空間11に放出されることになる。

以上詳細に説明した如く、本発明によれば極めて小形軽量シンプルな装置でありながら自動車室内の暖房及び加湿を効果的に実施することができ、タクシー、ハイヤー、自家用車等の小形自動車ばかりでなく、トラック、バスなど広い分野に適用して有効である。

以下実施例をあげて、本発明を更に詳述するが、本発明はもとよりこれに限定されるものではない。

実施例 1.

セルローズ系高分子を膜素材とした中空繊維(内径300 μ 、膜厚40 μ 、有効長250mm)の多数本からなる膜束(総表面積約1.5 m^2)を円柱状の容器(プラスチック製)中に装填した

- 9 -

閉性、耐圧性や機械的強度を考慮して容器に成形するとよい。

次に本発明の実施態様について図1に従つて説明する。図1で10は自動車、11は車室空間、12は前輪、13は後輪、14は車体前部、15は窓である。車体前部14に設置されたエンジン(図では省略)を冷却するための冷却水タンク8の温水はポンプ9により、中空繊維束よりなる熱交換機7の中空系の内側へ入口孔3より加熱媒体として送入され、熱交換加湿の後出口孔4を出て冷却水タンク8に戻される。

一方新鮮な空気は導入口1より走行風圧により熱交換器7に送入され入口孔3から導入されたエンジン冷却水(温水)により加熱及び加湿された後放出口2より車室空間11へ放出される。このため車室内圧が上昇し、車室内空気の一部分は排出口(図示せず)又は窓などの車体の隙間より排出される。

熱交換機中の中空系束は透湿性を有するので、中空系内を循環中のエンジン冷却水(温水)の

- 8 -

図2に示したような装置を作成した。なお、該装置における支持板(6)は、膜束の両端部付近をそれぞれエポキシ樹脂液に浸し、該樹脂を硬化させた後、該樹脂端部を平面的に切り落したものの(円盤状で、その直径は容器内径と略同一)である。

4℃相対湿度75%の空気を新鮮空気入口(1)から1.8 m^3/hr の流量で導入する一方、30℃の温水をエンジン冷却水入口(3)より流量2 l/min で導入し、熱交換させたところ、出口における空気の温度と湿度はそれぞれ29℃及び90%であつた。

以上により、中空繊維状膜を使用した熱交換器は優れた加熱、加湿効果を有することが明らかである。

4. 図面の簡単な説明

図1は本発明の実施態様の一例の構成図である。図2は本発明における中空繊維状膜より構成された熱交換器の一例の縦断面図であり1は新鮮空気の導入口、2は加熱加湿された新鮮空

- 10 -

気の車室内への放出口、3及び4はエンジン冷却水の入口孔及び出口孔である。5は中空繊維状膜、6は支持板、7は容器である（但し、1、2と3、4は入れ替つてもよい。）。

又図3は図2における支持板6での横断面図であり数字は図2と同一の対応部分を示す。

特許出願人 帝人株式会社
代理人 弁理士 前田 純 印

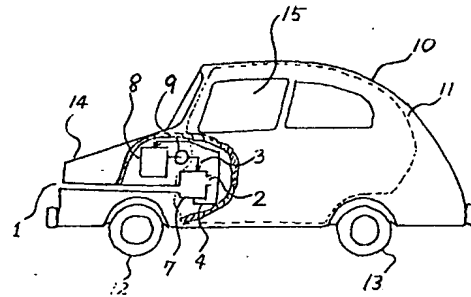


図 1

- 11 -

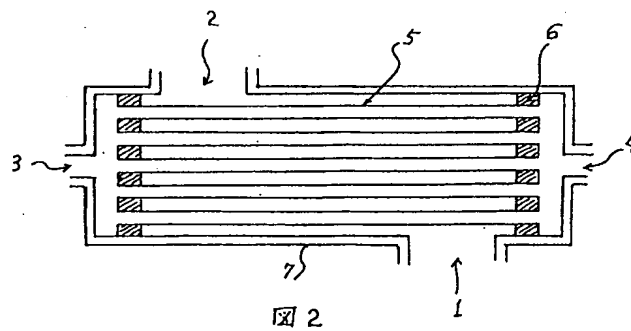


図 2

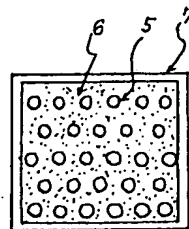


図 3